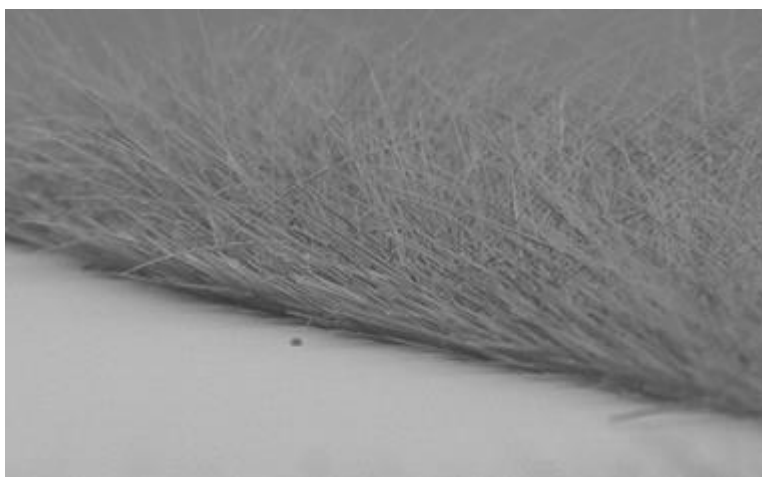




**João Baptista Bourgard**

**Nanofios de GaAs dopados com Si crescidos em substratos de GaAs e Si: análise estrutural e ótica**







João Baptista Bourgard

## Nanofios de GaAs dopados com Si crescidos em substratos de GaAs e Si: análise estrutural e ótica

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Mestrado Integrado em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Doutor Joaquim Fernando Monteiro de Carvalho Pratas Leitão, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e da Doutora Nabiha Ben Sedrine, Investigadora de Pós-Doutoramento no Instituto de Nanoestruturas, Nanomodelação e Nanofabricação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro através dos projetos  
RECI/FIS-NAN/0183/2012  
(FCOMP-01-0124-FEDER-027494) e  
UID/CTM/50025/2013

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA





Aos meus pais, por tudo.



## **o júri**

presidente

**Prof. Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro**  
Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Doutor Pedro Manuel Parracho Salomé**  
Investigador de pós doutoramento do INL – International Iberian Nanotechnology Laboratory

**Prof. Doutor Joaquim Fernando Monteiro de Carvalho Pratas Leitão**  
Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro





## **agradecimentos**

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Joaquim Leitão por toda a ajuda e por tudo o que me ensinou não só ao longo deste trabalho, mas também durante todo o meu percurso académico. Não posso deixar também de agradecer à Doutora Nabiha Sedrine pela ajuda e orientação também na elaboração deste trabalho.

Deixo também uma palavra de agradecimento a todos os meus professores, por tudo o que me ensinaram.

Expresso também o meu agradecimento ao Prof. J. C. González da Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, pelo crescimento dos nanofios estudados neste trabalho.

Aos meus pais, por todos os sacrifícios, toda a ajuda, todas as lições e por todas as discussões. Sem vocês, nada disto seria possível.

Ao Fernando João, obrigado por todo o apoio, nos bons e maus momentos.

Aos camaradas Telmo Monteiro e Filipe Marques, pelo incentivo e convívio durante estes anos.

Por último, mas não menos importante, à Catarina, tudo é possível sabendo que estarás sempre a meu lado.



## palavras-chave

Nanofios de GaAs:Si, fases cristalinas da blenda de zinco e da wurtzite, mecanismos de recombinação radiativos e não radiativos, fotoluminescência, microscopia eletrônica de varrimento, difração de raios-X em ângulo rasante, espectroscopia de Raman

## resumo

No presente trabalho foram estudadas três amostras contendo nanofios de GaAs crescidos por epitaxia de feixe molecular, com uma dopagem nominal de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , sobre substratos de GaAs (100), GaAs(111)B e Si(100). Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento permitiram a identificação de direções de crescimento particulares em ambos os substratos de GaAs, e de um predomínio da direção vertical para o crescimento sobre GaAs(111)B. A presença da fase da wurtzite nos nanofios foi confirmada por medições de difração de raios-X e espectroscopia de Raman. Os parâmetros de rede desta estrutura cristalina foram estimados e estão em concordância com os resultados presentes na literatura. Por sua vez, as medições de fotoluminescência sugerem que todas as transições radiativas observadas tenham origem nos interfaces da heteroestrutura do tipo-II criada pela alternância, ao longo do eixo do nanofio, de segmentos de fases da blenda de zinco e da wurtzite. Foram também identificados dois mecanismos de desexcitação não radiativos sendo que um deles resulta do envolvimento de um nível discreto atribuído à presença de defeitos nos nanofios, enquanto o outro mecanismo de desexcitação, dominante para altas temperaturas, está relacionado com a libertação do portador de carga mais fracamente ligado, para a banda de energia respectiva. Verificou-se que os nanofios crescidos sobre o substrato de GaAs(111)B apresentam uma menor razão sinal/ruído atribuída a uma maior quantidade de defeitos não radiativos ou a uma menor densidade linear de interfaces entre ambas as fases cristalinas. Foi também observada um maior número de transições radiativas para os nanofios crescidos sobre o substrato de Si(100), o que pode estar relacionado com a existência de uma elevada dispersão de larguras dos segmentos. Este estudo ótico permitiu ainda identificar fortes semelhanças entre algumas das transições radiativas em amostras diferentes o que sugere que estas recombinações tenham origem em defeitos e/ou heteroestruturas similares.



**keywords**

GaAs:Si nanowires, zinc blende and wurtzite crystalline phase, radiative and non-radiative recombination mechanisms, photoluminescence, scanning electron microscopy, grazing incidence X-Ray diffraction, Raman spectroscopy

**abstract**

In the present work, three samples containing GaAs nanowires grown by molecular beam epitaxy, with a nominal doping of  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , on GaAs (100), GaAs(111)B and Si(100) substrates, were studied. Scanning electron microscopy images allowed the identification of particular growth directions on both GaAs substrates and a predominant vertical alignment in the case of nanowires grown on the GaAs(111)B substrate. The presence of the wurtzite phase in the nanowires was confirmed by X-Ray diffraction and Raman spectroscopy measurements. The lattice parameters of this crystalline structure were estimated and are in good agreement with the reported results in the literature. The photoluminescence measurements suggest that all the observed radiative transitions originate a type-II heterostructure created by the zinc blend and wurtzite alternating segments along the nanowire axis. Two non-radiative de-excitation mechanisms were also identified, one resulting from the participation of a discrete level assigned to the presence of defects in the nanowire, while the other is related to the release of the least bound charge carrier to the respective band. A lower signal-to-noise ratio was observed for the nanowires grown on GaAs(111)B which might be related to a higher number of non radiative defects or a lower linear density of interfaces between the two crystalline phases. In addition, it was found that the number of observed radiative transitions is higher for the nanowires grown on Si(100) substrate, which can be related to a high dispersion of segment dimensions. This optical study also allowed the identification of strong similarities between some of the radiative transitions in different samples, which suggests that these radiative recombinations originate from defects and/or similar heterostructures.



## Lista de Acrónimos

1ª ZB – Primeira zona de Brillouin  
2 $\theta$  – Ângulo de difração  
 $a_{WZ}$  – Parâmetro de rede  $a$  da wurtzite  
 $a_{BZ}$  – Parâmetro de rede da blenda de zinco  
B – Modulo volúmico  
BC – Banda de condução  
BE – Bose-Einstein  
BV – Banda de valência  
BX – Banda excitónica  
BZ – Blenda de zinco  
c – parâmetro de rede c da wurtzite  
DNR – Defeito não radiativo  
DR – Defeito radiativo  
DRX – difração de raios-X  
 $E_i$  – Energia de ativação de um mecanismo de desexcitação não radiativo envolvendo um nível discreto  
 $E_b$  – Energia de ativação de um mecanismo de desexcitação não radiativo envolvendo uma banda  
 $E_g^{BZ}$  – Hiato energético do GaAs na fase da blenda de zinco  
 $E_g^{WZ}$  – Hiato energético do GaAs na fase da wurtzite  
 $E_{nr}$  – Energia de um defeito não radiativo  
 $E_r$  – Energia de um defeito radiativo  
FWHM – *Full Width at half maximum*  
hcp – Hexagonal compacta  
HH – *Heavy Holes*  
hkl – Índices de Miller  
HRTEM – *High resolution transmission electron microscopy*  
ICDD – *International Centre for Diffraction Data*  
LA – Longitudinal acústico  
LED – *Light Emitting Diode*  
LH – *Light Holes*  
LO – Longitudinal ótico  
m – Parâmetro que caracteriza a natureza das transições  
MBE – *Molecular beam epitaxy*  
PL – *Photoluminescence*  
SO – *Split-off*  
TA – Transversal acústico  
TO – Transversal ótico  
VLS – Vapor-Líquido-Sólido  
WZ – Wurtzite  
 $\alpha$  – Parâmetro que descreve a diminuição do hiato energético com a temperatura  
 $\beta$  – Parâmetro que caracteriza a dependência da energia na potência de excitação  
 $\Theta$  – Temperatura de fonão  
 $\omega$  – Ângulo de incidência





## Lista de Figuras

- Figura 2.1 – Representação esquemática da: a) estrutura cristalina do GaAs volúmico, que é descrita por uma rede cúbica de faces centradas cuja base consiste em dois átomos (um de cada elemento químico, um na posição da rede de Bravais e o outro deslocado de um quarto da diagonal do cubo); b) primeira zona de Brillouin da rede recíproca; os pontos a preto representam os pontos de simetria cujas posições estão descritas na figura; os pontos a branco representam pontos intermédios entre o centro do espaço-k ( $\Gamma$ ) e alguns destes pontos de simetria. Adaptado de [16, 17]. ..... 3
- Figura 2.2 – a) Estrutura de bandas do GaAs volúmico ao longo das direções  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . b) Ampliação do centro da primeira zona de Brillouin realçando o hiato direto característico do GaAs. Algumas separações energéticas entre extremos das bandas são identificadas. Adaptado de [15, 22]. ..... 4
- Figura 2.3 – Dispersão de fonões do GaAs volúmico, à temperatura ambiente, calculada por duas modificações do modelo de aproximação de dipolo (linhas contínuas e pontuadas). O declive das linhas a tracejado representa a velocidade do som para os ramos acústicos. Adaptado de [15, 25]. ..... 5
- Figura 2.4 – a) Célula unitária da rede cristalina da WZ que consiste em duas redes hcp que se interpenetram; b) 1ª ZB da rede cristalina da WZ e respetivos pontos de alta simetria. Adaptado de [33, 34]. ..... 6
- Figura 2.5 – Diagrama de estruturas de bandas do GaAs na fase da WZ evidenciando os pontos de simetria apresentados na figura 2.4 b). Adaptado de [32]. ..... 7
- Figura 2.6 – Esquema atómico da sequência de fases cristalinas presentes ao longo do eixo de um nanofio de GaAs. A fase da BZ possui um empilhamento ABCABC ao longo da direção  $[111]$  enquanto a fase da WZ possui um empilhamento ABAB ao longo da direção  $[0001]$ . A estrutura da BZ está representada com uma disposição hexagonal para melhor compreensão. Adaptado de [37]. ..... 7
- Figura 2.7 – Esquema representativo da heteroestrutura de tipo-II formada pela sequência alternada de segmentos nas fases da WZ e da BZ ao longo do eixo (Z) de um nanofio de GaAs. .... 8
- Figura 2.8 – Representação esquemática do mecanismo VLS no crescimento de um nanofio de GaAs. O crescimento engloba três passos: I) formação de uma liga líquida composta pelas partículas catalisadoras e o material depositado; II) nucleação; III) crescimento do nanofio ao longo do eixo. Adaptado de [40]. ..... 8
- Figura 2.9 – Representação esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrónico de varrimento. Adaptado de [43]. ..... 9
- Figura 2.10 – Representação esquemática: a) dos vários sinais que podem surgir da interação elétron – matéria; b) do volume de interação e respetivos sinais emitidos relativamente à profundidades de penetração dos elétrons. Adaptado de [43]. ..... 10
- Figura 2.11 – Difração de Bragg num conjunto de planos paralelos separados por uma distância  $d$ . Adaptado de [14]. ..... 10
- Figura 2.12 – a) configuração de retrodispersão utilizada em medições de espectroscopia de Raman em nanofios de GaAs. b) dispersão de fonões na direção  $[111]$  para a BZ (curvas a preto) e  $[0001]$  para a WZ (Curvas a vermelho e a tracejado tracejadas). Adaptado de [27, 48]. ..... 14
- Figura 2.13 - Esquema de níveis de energia para excitação (a)), elétron (b) e buraco (c)) ligados a um defeito radiativo ( $D_r$ ) (nível de energia  $|0\rangle$ ). O incremento da temperatura promove a transferência do excitação/portador de carga para um nível de energia superior ( $|1\rangle$ ) parametrizado pela energia de ativação  $E_i$

ou para uma banda (excitônica/de condução/de valência) parametrizado pela energia de ativação  $E_{bx}$ .  $D_{nr}$  representa o nível de energia de um defeito não radiativo sendo a libertação de um excitão/portador de carga deste nível de energia para uma banda, parametrizada pela energia de ativação  $E_{nr}$ . BX, BC e BV representam as bandas excitônica, de condução e de valência. .... 16

Figura 2.14 – Imagem de HRTEM de uma secção de um nanofio de GaAs com uma fração de 30% da fase da WZ. Os pontos a vermelho correspondem a regiões na fase da WZ. Os pontos a verde e a azul correspondem a regiões na fase da BZ com orientações [011] e [110], respetivamente. Adaptado de [28]. .... 19

Figura 2.15 Difractogramas obtidos em ângulo rasante para nanofios de GaAs crescidos sobre substratos de Si(111): a) nanofios revestidos com uma camada de (Al,Ga)As e crescidos para razões dos fluxos de As e Ga diferentes; o difratograma de uma amostra de referência contendo nanofios de GaAs com predominância da fase da WZ, e sem qualquer revestimento, está também presente; b) o ângulo de incidência foi variado entre 0.1 e 0.5° e os nanofios foram dopados com Mg. Adaptado de [58, 66]. .... 20

Figura 2.16 – Espectros de PL medidos a 4.2 K, utilizando um comprimento de onda de 632.8 nm e uma densidade de potência de 2.5 W/cm<sup>2</sup>, para: a) nanofios constituídos unicamente pela fase da BZ; b) nanofios com 30% de material na fase da WZ; c) nanofios com 70% de material na fase da WZ. Adaptado de [28]. .... 21

Figura 4.1 – Imagens obtidas por SEM das três amostras: as imagens a), d) e g) são referentes à amostra A; as imagens b), e) e h) são referentes à amostra B; as imagens c), f) e i) são referentes à amostra C. A primeira linha corresponde a imagens topográficas, enquanto que a segunda linha corresponde a imagens da secção transversal das várias amostras. A imagem topográfica inserida na imagem c) corresponde a uma região de nanofios na amostra C. Nas imagens g) (ver setas verticais) e i) pode ser observada a camada epitaxial de GaAs existente entre o substrato e os nanofios. Finalmente, a imagem h) revela a secção hexagonal de alguns nanofios assim como a variação do diâmetro ao longo do eixo. .... 26

Figura 4.2 – a) Difractogramas obtidos, para a amostra B, nas medições de DRX em ângulo rasante, nos quais o ângulo de incidência foi variado entre 0.1 e 2.0°. Junto de cada pico de reflexão é apresentada a respetiva indexação. As barras presentes na parte inferior do gráfico representam as posições e intensidades relativas, previstas teoricamente, para cada plano indexado na fase cristalina da BZ (barra a azul) e na fase da WZ (barras a vermelho). b) Ajustes efetuados, com curvas Gaussianas, aos difratogramas correspondentes aos ângulos de incidência  $\omega = 0.1^\circ$  e  $\omega = 1.5^\circ$ . É de notar que o difratograma correspondente ao ângulo de incidência de 1.5° está deslocado na vertical para melhor compreensão. .... 27

Figura 4.3 – a) Imagem de microscopia ótica dos nanofios transferidos para um substrato de Si onde estão realçadas as regiões estudadas do nanofio individual escolhido. b) Espectros medidos para as várias configurações de polarização utilizadas: perpendicular ( $x(y, y)x$ ) e paralela ( $x(y, z)x$ ). As linhas a tracejado representam as posições dos modos de vibração do GaAs para as duas fases cristalinas da BZ e da WZ. .... 28

Figura 4.4 - Espectros de PL medidos a 5 K com um comprimento de onda de 514.5 nm e exemplos dos ajustes efetuados para as várias amostras. A figura a) mostra uma sobreposição de espectros obtidos para as amostras A, B e C. Os valores para a potência de excitação utilizadas estão apresentados na legenda. As figuras b), c) e d) consistem em exemplos dos ajustes efetuados com componentes Gaussianas aos espectros das amostras A, B e C, respetivamente. É de notar que os espectros são os mesmos da figura a). A identificação das componentes consideradas para cada amostra é feita em cada espectro. .... 30

Figura 4.5 - Sobreposição de espectros de fotoluminescência, medidos a 5 K, obtidos para a dependência na potência de excitação das amostras: a) A; b) B; c) C. .... 32

Figura 4.6 – Dependência na potência de excitação dos parâmetros que caracterizam os vários componentes ajustados aos espectros de fotoluminescência, para a amostra A (gráficos a), d) e g)), amostra B (gráficos b), e) e h)) e amostra C (gráficos c), f) e i)). A primeira linha de figuras apresenta a dependência da intensidade relativa das componentes Gaussianas, parametrizada com a equação 2.17. A segunda linha corresponde à dependência da energia de pico de cada componente. As curvas representam o ajuste da equação 2.18 aos

pontos experimentais. Por fim, a terceira linha apresenta a dependência da FWHM de cada componente na potência de excitação..... 33

Figura 4.7 – Sobreposição de espectros de fotoluminescência obtidos para a dependência na temperatura para a: a) amostra A; b) amostra B; c) amostra C. Os valores de potência de excitação foram de 60, 100 e 29.7 mW para as amostras A, B e C, respectivamente. .... 34

Figura 4.8 – Dependência na temperatura dos parâmetros que caracterizam as varias componentes ajustadas aos espectros de fotoluminescência para a amostra A (gráficos a), d) e g)), amostra B (gráficos b), e) e h)) e amostra C (gráficos c), f) e i)). A primeira linha de figuras representa a dependência da intensidade relativa, correspondendo as curvas ao ajuste da equação 2.19 aos pontos experimentais. A segunda linha corresponde à dependência da energia de pico de cada componente sendo que as curvas representam os ajustes efetuados aos pontos experimentais com a equação 2.25. É de notar que a curva a preto representa a evolução do  $E_g^{BZ}$  com o aumento da temperatura. A terceira linha representa a dependência da FWHM de cada componente na temperatura. .... 35

Figura 4.9 – Energia em função da raiz cúbica da potência de excitação de cada componente Gaussiana de ajuste para cada amostra. Cada conjunto de pontos foi parametrizado com um ajuste linear. .... 37

Figura 4.10 – Diagrama de níveis de energia proposto para descrever as transições radiativas observadas. A direção z corresponde à direção de crescimento do nanofio.  $E_C$  e  $E_V$  representam a energia da BC e da BV, respetivamente. As linhas a azul/vermelho representam os níveis nos quais os portadores de carga estão localizados nos segmentos de BZ/WZ, após a excitação.  $E_b$  e  $E_1$  são as energias de ativação dos mecanismos de desexcitação não radiativos que envolvem uma banda e um nível não radiativo (DNR), respetivamente. As setas  $h\nu_i$  representam transições radiativas envolvendo níveis de energia em ambas as fases cristalinas. Por sua vez, as setas rotuladas por um ponto de interrogação representam possíveis transições radiativas envolvendo um defeito radiativo. .... 37



## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Resumo das frequências dos modos de vibração observados em medições, em nanofios de GaAs, de espectroscopia de Raman. ....	14
Tabela 4.1 – Parâmetros que caracterizam cada componente Gaussiana considerada nos ajustes dos espectros de fotoluminescência de cada amostra. $h\nu$ é a energia de pico identificada nos espectros da figura 4.4. Os valores de $m$ e $\beta$ foram estimados a partir dos ajustes aos dados experimentais com as equações 2.17 e 2.18, respetivamente. $E_1$ e $E_b$ representam as energias de ativação de mecanismos de desexcitação não radiativos, retiradas a partir do ajuste da equação 2.19, às intensidades relativas de cada componentes. O sombreado em algumas linhas da tabela realça possíveis associações entre componentes de diferentes amostras. ....	31
Tabela 4.2 - Valores do parâmetro $\alpha$ obtidos no ajuste, com a equação 2.25, aos pontos experimentais obtidos da dependência da energia de pico de cada componente na temperatura. As linhas da tabela estão organizadas pelo mesmo método utilizado na tabela 4.1.....	39



# Índice

Lista de Acrónimos .....	i
Lista de Figuras .....	iii
Lista de Tabelas .....	vii
<b>1 Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentação teórica .....</b>	<b>3</b>
2.1 GaAs volúmico .....	3
2.1.1 Estrutura cristalina .....	3
2.1.2 Estrutura de bandas .....	3
2.1.3 Vibrações de rede .....	5
2.2 Nanofios de GaAs .....	6
2.2.1 Crescimento dos nanofios de GaAs .....	8
2.3 Microscopia eletrônica de varrimento .....	8
2.4 Difração de Raios-X .....	10
2.5 Espectroscopia de Raman .....	11
2.5.1 Dispersão de Raman .....	11
2.5.2 Regras de seleção em nanofios de GaAs .....	13
2.6 Fotoluminescência .....	14
2.6.1 Dependência na potência de excitação .....	15
2.6.2 Dependência na temperatura .....	16
2.7 Revisão bibliográfica .....	19
<b>3 Amostras e detalhes experimentais .....</b>	<b>23</b>
<b>4 Resultados .....</b>	<b>25</b>
4.1 Microscopia eletrônica de varrimento .....	25
4.2 Difração de raios-X .....	26
4.3 Espectroscopia de Raman .....	28
4.4 Fotoluminescência .....	29
4.4.1 Dependência na potência de excitação .....	32
4.4.2 Dependência na temperatura .....	33
4.4.3 Discussão dos mecanismos de recombinação .....	35
<b>5 Conclusões e Trabalho Futuro .....</b>	<b>41</b>
<b>6 Bibliografia .....</b>	<b>43</b>





# 1 Introdução

O Silício (Si) é o material semiconductor com mais impacto na indústria eletrônica. Contudo, os processos litográficos aplicados a este material estão rapidamente a alcançar os seus limites [1]. No entanto outros semicondutores, tal como o arseneto de gálio (GaAs), apresentam potencialidades significativas que têm promovido a sua utilização nesta indústria. As propriedades do GaAs fazem com que este seja um candidato de peso em áreas nas quais o Si apresenta uma fraca potencialidade [2]. Por exemplo, a elevada mobilidade de eletrões do GaAs em relação ao Si revela grande potencial na aplicação do GaAs em dispositivos de alta frequência [3]. Por outro lado, a natureza direta do hiato energético do GaAs permite a emissão de luz com elevada eficiência, o que faz com que este material seja considerado para aplicações como lasers ou díodos emissores de luz (LED – *light emitting diode*) [4]. Adicionalmente, o facto do hiato energético do GaAs ser relativamente elevado possibilita a realização de operações a temperaturas altas [3].

O primeiro relato do crescimento estável de nanofios remonta a meados da década de 1960, quando Wagner e Ellis [5] desenvolveram o mecanismo Vapor-Líquido-Sólido (VLS). Desde então, o estudo deste tipo de estruturas recebeu grande atenção da parte da comunidade científica. Nos últimos anos, os nanofios semicondutores sofreram uma explosão de interesse devido não só ao avanço considerável da sua síntese mas também às suas propriedades térmicas, óticas, eletrônicas, químicas e mecânicas. Estas propriedades permitem que estas estruturas unidimensionais sejam eleitas para um leque largo de aplicações como células solares, processamento ótico de informação ou até mesmo a integração em sensores óticos capaz de detetar moléculas patogénicas para estudo e diagnóstico de doenças [1].

Os nanofios baseados em GaAs não são exceção a esta regra. Avanços consideráveis no fabrico de dispositivos com base nestas nanoestruturas têm sido alcançados recentemente. Para além do fabrico de detetores [6, 7] e de LEDs [8], uma das áreas de pesquisa e desenvolvimento mais relevante é a sua aplicação e integração em dispositivos fotovoltaicos. Devido à limitação das reservas de combustíveis fósseis e ao seu impacto ambiental, existe um esforço cada vez maior por parte da comunidade científica para desenvolver métodos alternativos de produção energética com o intuito de responder às exigências da sociedade moderna. No trabalho de Czaban *et al* [9], é investigada a eficiência de células fotovoltaicas fabricadas com nanofios de GaAs em função da sua dopagem com telúrio (Te), tendo sido alcançada uma eficiência de conversão de 0.83%. Num outro trabalho, Mariani *et al* [10] fabricaram nanofios de GaAs com junções p-n radiais crescidos verticalmente em localizações específicas que apresentaram uma eficiência de 2.54%. Por outro lado, estão também presentes na literatura trabalhos que relatam o fabrico de células fotovoltaicas, para as quais o crescimento de nanofios de GaAs, possuindo junções radiais p-i-n, atinge eficiências de 7.58% [11] e 15.3% [12]. Desta forma, a aplicação de nanofios de GaAs em dispositivos fotovoltaicos revela-se bastante promissora e constitui numa abordagem de terceira geração.

Apesar do vasto leque de aplicações possíveis de nanofios de GaAs, existem ainda bastantes estudos a ser efetuados de maneira a estabelecer propriedades cruciais para futuras aplicações destas nanoestruturas. Por exemplo, o efeito da orientação do substrato sobre o qual os nanofios são crescidos ainda não está claramente definido. Por outro lado, a observação de um politipismo das fases cristalinas da blenda de zinco (BZ) e da wurtzite (WZ) em nanofios baseados em semicondutores dos grupos III e V abriu as portas à possibilidade de manipular a estrutura de bandas de energia presente nos mesmos. Esta mistura de fases cristalinas provoca um desalinhamento nas bandas de valência (BV) e de condução (BC). Uma vez que o GaAs na fase da wurtzite não é estável na sua forma volúmica, propriedades tais como o seu hiato energético não estão determinadas e ainda provocam algum desacordo entre a comunidade científica. Adicionalmente, a possibilidade de introdução de dopantes vai contribuir para outros canais de recombinação. Assim, a discussão dos mecanismos de recombinação de portadores de carga em nanofios de GaAs tem ainda uma grande incerteza face às transições possíveis de ocorrer nestas nanoestruturas. O presente trabalho é então centrado na caracterização estrutural e ótica de nanofios de GaAs, fracamente dopados com Si, crescidos em diferentes substratos. Para este efeito são efetuadas medições de algumas das técnica mais utilizadas atualmente para o estudo das propriedades de materiais semicondutores. Este estudo têm como motivação não só as propriedades e aplicações dos nanofios de GaAs mencionadas anteriormente, como também a falta na literatura de estudos aprofundados acerca do efeito do crescimento, em diferentes substratos, nas propriedades estruturais e óticas destas nanoestruturas.



## 2 Fundamentação teórica

### 2.1 GaAs volúmico

#### 2.1.1 Estrutura cristalina

O GaAs consiste num semiconductor binário da família III-V que, quando crescido num filme ou em volume, cristaliza sob a estrutura da blenda de zinco (BZ) cuja célula unitária está representada na figura 2.1 a). Este tipo de estrutura pode ser definida como uma célula cúbica de faces centradas na qual a cada ponto da rede estão associados dois átomos, de elementos químicos diferentes, nas posições  $(0,0,0)$  e  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a$ . Este parâmetro  $a$  corresponde à aresta da célula cúbica convencional que, para o GaAs, toma o valor de  $a = 5.6535 \text{ \AA}$  à temperatura ambiente [13]. Como se pode observar, cada átomo está ligado a quatro átomos vizinhos mais próximos do elemento oposto, sendo que os mesmos formam os vértices de um tetraedro regular [14]. Desta maneira, as ligações interatómicas formam, entre si, um ângulo de  $109.47^\circ$  [15]. No GaAs, estas ligações não são puramente covalentes devido ao facto das orbitais exteriores dos átomos de As e de Ga não possuírem o mesmo número de eletrões (cinco para os átomos de As e três para os átomos de Ga) e a afinidade eletrónica dos dois átomos ser diferente [15-17]. A rede recíproca da rede cúbica de faces centradas consiste numa rede cúbica de corpo centrado, para a qual a primeira zona de Brillouin ( $1^\text{a}$  ZB) é delimitada por um octaedro truncado tal como está representado na figura 2.1 b). Esta zona possui cinco pontos de elevada simetria:  $\Gamma$ , X, W, K e L, que estão representados nesta figura assim como outros três pontos ( $\Delta$ ,  $\Lambda$  e  $\Sigma$ ) que se situam ao longo das direções  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ , respetivamente [16].

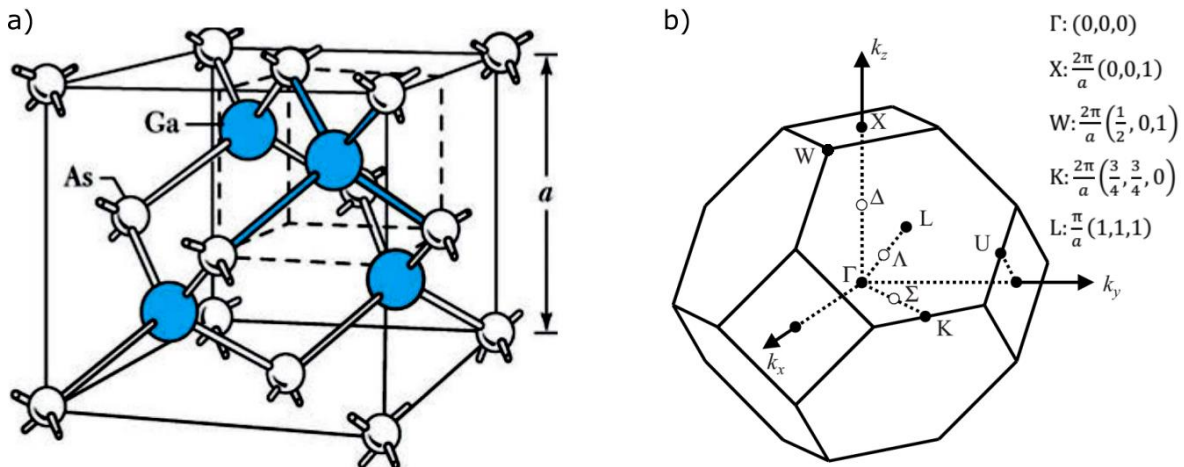


Figura 2.1 – Representação esquemática da: a) estrutura cristalina do GaAs volúmico, que é descrita por uma rede cúbica de faces centradas cuja base consiste em dois átomos (um de cada elemento químico, um na posição da rede de Bravais e o outro deslocado de um quarto da diagonal do cubo); b) primeira zona de Brillouin da rede recíproca; os pontos a preto representam os pontos de simetria cujas posições estão descritas na figura; os pontos a branco representam pontos intermédios entre o centro do espaço-k ( $\Gamma$ ) e alguns destes pontos de simetria. Adaptado de [16, 17].

#### 2.1.2 Estrutura de bandas

Quando os átomos de um ou vários elementos se ligam formando um sólido, os níveis atómicos sofrem um desdobramento que resulta no aparecimento de bandas de energia. A estrutura de bandas de energia de um material consiste nas energias dos estados eletrónicos em função do vetor de onda, ou seja, na relação  $E(k)$ . Em materiais cristalinos, o cálculo da estrutura de bandas é bastante simplificado devido às propriedades translacionais da célula unitária [3, 18].

Os materiais cristalinos podem ser divididos em três classes principais com base na separação energética entre a BV e a BC: condutores, isoladores e semicondutores. Os materiais condutores (normalmente metais) não possuem qualquer separação energética entre a BV e a BC ou a ocupação da banda

de maiores energias, com estados preenchidos com eletrões, é parcial. Desta maneira, existem níveis de energia não ocupados disponíveis imediatamente acima dos níveis ocupados pelo que a condutividade elétrica destes materiais é elevada [19]. Os materiais isoladores, por outro lado, são caracterizados por separações energéticas (hiato) entre bandas de vários eV. Neste caso, a BV está completamente preenchida por eletrões enquanto a banda de condução está vazia [20]. No caso dos materiais semicondutores, o hiato é menor do que no caso anterior, tendo valores até poucos eV [20]. De facto, à temperatura de 0 K um semiconductor comporta-se como um isolador, ou seja, possui a BV completamente preenchida e a BC completamente vazia [21]. Os baixos valores de hiato nos semicondutores possibilitam que os processos de transição entre bandas sejam facilmente manipulados, por exemplo, através da dopagem dos materiais com impurezas ou do crescimento intencional de heteroestruturas atribuindo a estes materiais propriedades óticas adequadas para aplicações em dispositivos.

O GaAs possui um hiato direto, uma vez que o máximo de energia absoluto da BV e o mínimo de energia absoluto da BC estão ambos localizados em  $k = 0$  (Ponto  $\Gamma$ ). Na figura 2.2 a) está apresentado o diagrama de bandas de energia do GaAs ao longo das direções  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . Por sua vez, a figura 2.2 b) consiste numa ampliação do mesmo diagrama onde se pode observar, com mais detalhe, o hiato direto do material ao longo das direções  $\langle 001 \rangle$  e  $\langle 111 \rangle$ , sendo que estão identificados os valores, para a temperatura ambiente, das diferenças energéticas entre alguns extremos das bandas e sub-bandas.

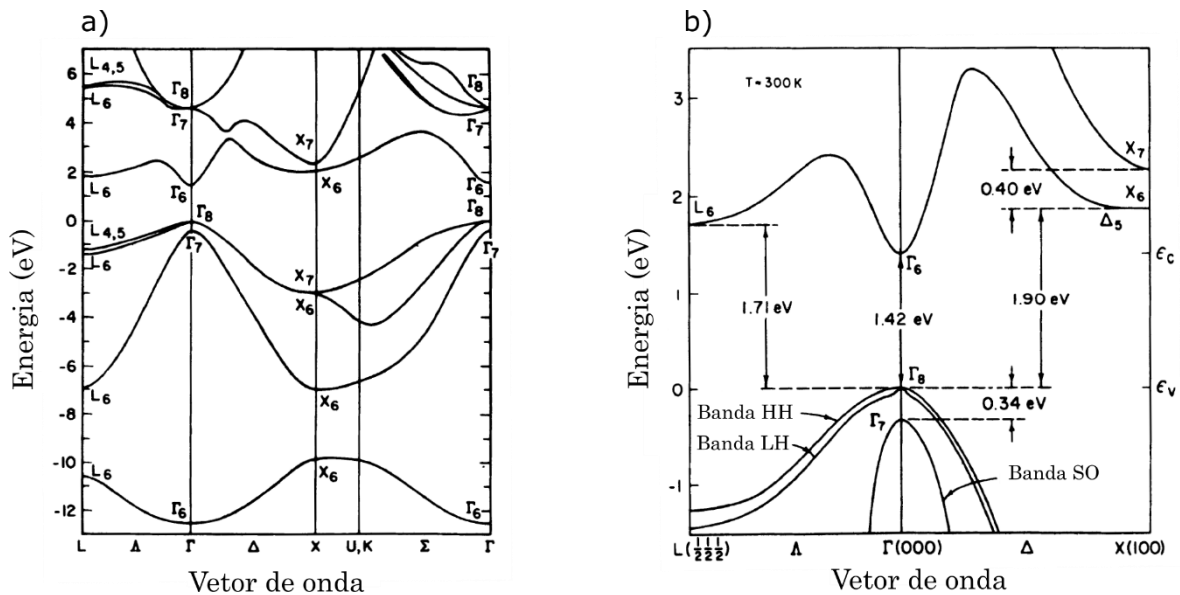


Figura 2.2 – a) Estrutura de bandas do GaAs volumico ao longo das direções  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 110 \rangle$ . b) Ampliação do centro da primeira zona de Brillouin realçando o hiato direto característico do GaAs para a temperatura ambiente. Algumas separações energéticas entre extremos das bandas são identificadas. Adaptado de [15, 22].

Ao tomarmos em consideração a interação spin-orbita, a banda de valência desdobra-se em três sub-bandas. A sub-banda de menor energia (denominada por SO (*Split – Off*) na figura 2.2 b)) tem o seu valor máximo no centro de zona designado por  $\Gamma_7$ , sendo duplamente degenerada. As duas de maior energia correspondem às sub-bandas de buracos pesados (HH - *heavy holes*) e de buracos leves (LH - *light holes*), que são ambas duplamente degeneradas [4]. No centro de zona de Brillouin, estas bandas sobrepõem-se sendo o máximo designado por  $\Gamma_8$ . A denominação destas bandas deve-se aos valores diferentes das massas efetivas de portadores de carga nestas bandas, que podem ser definidas por [23, 24]:

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{d^2 k} \right)^{-1} \quad 2.1$$

onde  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida. É possível verificar que o valor da massa efetiva é inversamente proporcional à curvatura da banda, ou seja, bandas (HH) com uma curvatura menos acentuada terão uma

massa efetiva superior a bandas (LH) com a curvatura mais acentuada. A separação de energia no ponto  $\Gamma$ , entre os pontos  $\Gamma_8$  e  $\Gamma_7$  é de 0.34 eV.

Em relação à BC do GaAs, que é duplamente degenerada, verifica-se que para além do mínimo absoluto localizado no centro de zona e designado por  $\Gamma_6$ , existem também dois mínimos locais: um localizado no ponto  $L_6$  e outro localizado no ponto  $\Delta$ , perto do limite da primeira zona de Brillouin (ponto  $X_6$ ). Estes mínimos locais são designados por vales L e  $\Delta$ , respetivamente. A separação energética entre o vale L e o mínimo global da banda de condução é de 0.29 eV, enquanto para o vale  $\Delta$  esta separação é de 0.48 eV.

### 2.1.3 Vibrações de rede

Um fonão corresponde a um modo de vibração coletiva de átomos de uma estrutura cristalina e a ele está associada uma energia. Deste modo, um fonão representa uma onda que percorre o material com uma dada energia e um dado momento [23]. A relação entre a frequência angular de um modo de vibração e a posição no espaço-k representa a dispersão de fonões de um determinado material. Existem duas categorias principais de modos de vibração, os óticos e os acústicos, sendo que para ambos os casos as vibrações podem ser transversais ou longitudinais, dependendo da direção do deslocamento ser perpendicular ou paralela ao vetor de onda associado ao fonão.

Na figura 2.3 apresenta-se a relação de dispersão de fonões do GaAs volúmico onde é possível visualizar os vários modos de vibração ao longo das direções de simetria da primeira zona de Brillouin. Os modos de vibração acústicos estão divididos em dois modos transversais (TA) e um modo longitudinal (LA), sendo que estes modos possuem frequências até  $\sim 6.8 \times 10^{12}$  Hz ( $\sim 226$  cm $^{-1}$ ) [25]. Por outro lado, os modos de vibração óticos possuem frequências na gama de valores entre  $\sim 6.5$  e  $8.8 \times 10^{12}$  Hz ( $\sim 216$  - 293 cm $^{-1}$ ) e são divididos em dois modos transversais (TO) e um modo longitudinal (LO). Em regiões perto do centro de zona, os modos LO possuem energia superior à dos modos TO. Em relação aos modos de vibração acústicos, verifica-se que os modos TA possuem duas características nos limites da primeira zona de Brillouin: (i) as curvas de dispersão são relativamente horizontais; (ii) as energias são menores do que as energias dos modos de vibração LA [20].

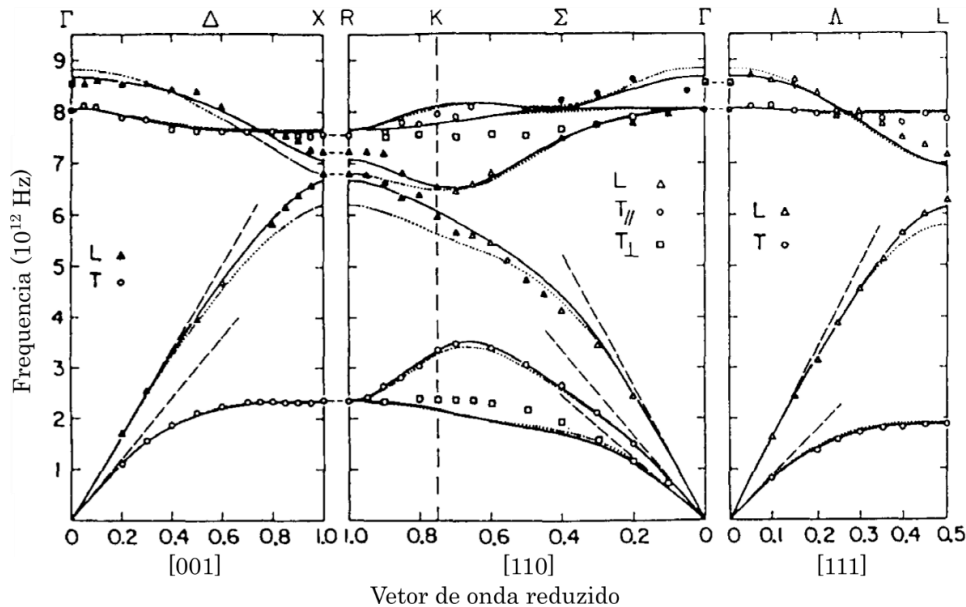


Figura 2.3 – Dispersão de fonões do GaAs volúmico, à temperatura ambiente, calculada por duas modificações do modelo de aproximação de dipolo (linhas contínuas e pontuadas). O declive das linhas a tracejado representa a velocidade do som para os ramos acústicos. Adaptado de [15, 25].

## 2.2 Nanofios de GaAs

Um nanofio consiste numa estrutura com diâmetro que varia entre alguns nm até poucas centenas de nm, e comprimentos até algumas dezenas de  $\mu\text{m}$ . Tal como foi mencionado anteriormente, o GaAs volúmico cristaliza na fase da BZ, sendo que a fase da WZ não é estável para um crescimento volúmico deste material. Contudo, a formação da fase cristalina da WZ é favorecida durante o crescimento de nanofios devido ao efeito que o incremento da razão superfície/volume tem na estrutura cristalina dos nanofios [26, 27]. Verifica-se que principalmente para valores menores dos diâmetros a energia de superfície dos planos  $\{110\}$  da fase da wurtzite é menor do que a dos planos  $\{110\}$  e  $\{111\}$ A/B da fase da BZ [28]. Adicionalmente, a saturação elevada da fase líquida para o crescimento pelo mecanismo vapor-líquido-sólido favorece o aparecimento da fase da WZ [29]. Vários trabalhos sugerem que a diminuição do diâmetro favorece a formação desta fase [30, 31].

Na figura 2.4 a), está representada a célula unitária da rede cristalina da WZ. Esta estrutura pode ser considerada como o análogo hexagonal da estrutura da BZ na medida em que consiste em duas redes hexagonais compactas (hcp), constituídas por átomos de elementos diferentes, que se interpenetram entre si. Desta maneira, existem algumas semelhanças entre a estrutura da WZ e da estrutura da BZ. O parâmetro de rede  $a$  de um cristal de WZ ideal é dado por  $a_{WZ} = a_{ZB}/\sqrt{2}$  enquanto que o parâmetro  $c$  toma o valor de  $c = \sqrt{8/3} a_{WZ}$  [32]. À semelhança da estrutura da BZ, os átomos vizinhos mais próximos na estrutura da WZ são caracterizados por um arranjo tetraédrico, sendo que os quatro vizinhos mais próximos de ambas as estruturas são os mesmos [32, 33]. A figura 2.4 b) representa a 1ª ZB da rede cristalina da WZ, que consiste num prisma hexagonal. Estão também assinalados os pontos de alta simetria mais importantes desta zona.

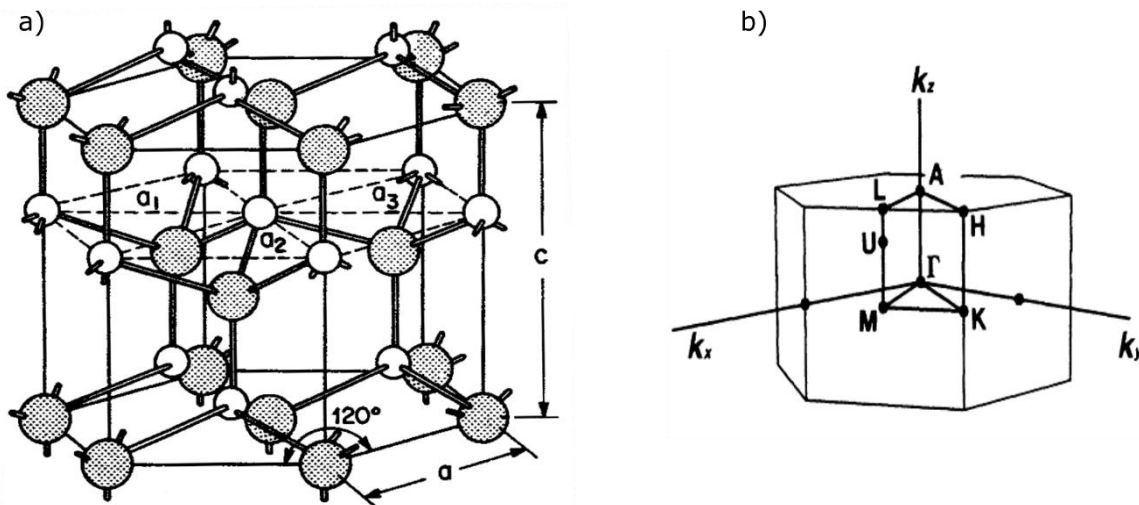


Figura 2.4 – a) Célula unitária da rede cristalina da WZ que consiste em duas redes hcp que se interpenetram; b) 1ª ZB da rede cristalina da WZ e respetivos pontos de alta simetria. Adaptado de [33, 34].

Na figura 2.5 apresenta-se um modelo teórico da estrutura de bandas do GaAs calculado por De e Pryor [32]. Tal como já foi mencionado, existe algum desacordo na comunidade científica acerca do valor do hiato energético do GaAs na fase da WZ ( $E_g^{WZ}$ ) precisamente pela dificuldade de crescer a fase da WZ em amostras volúmicas [35]. Contudo, no modelo de De e Pryor, este valor é de 1.503 eV para baixas temperaturas, que é ligeiramente mais baixo do que o valor do hiato energético do GaAs na fase da BZ ( $E_g^{BZ}$ ) de 1.519 eV a baixa temperatura [13].

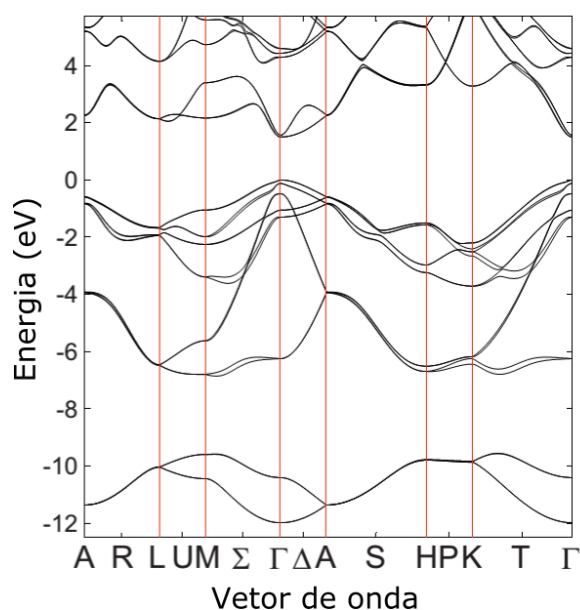


Figura 2.5 – Diagrama de estruturas de bandas do GaAs na fase da WZ evidenciando os pontos de simetria apresentados na figura 2.4 b). Adaptado de [32].

Como já foi dito, a formação da fase da WZ é favorecida durante o crescimento dos nanofios. Contudo, devido às semelhanças entre as fases cristalinas da BZ e da WZ, pode ocorrer o crescimento de ambas as estruturas ao longo do eixo do nanofio tal como está representado na figura 2.6. A fase da BZ possui um empilhamento do tipo ABCABC ao longo da direção [111], enquanto que a estrutura da WZ revela um empilhamento ABAB ao longo do eixo [0001] [36, 37]. Desta maneira, os nanofios de GaAs podem exibir uma sequência de estruturas cristalinas alternadas que levam à formação de várias heterojunções ao longo do eixo de crescimento [36]. Desta maneira, o estudo das propriedades do GaAs, nomeadamente a estrutura de bandas, na fase da WZ é dificultado pela presença de ambas as fases cristalinas nas amostras.

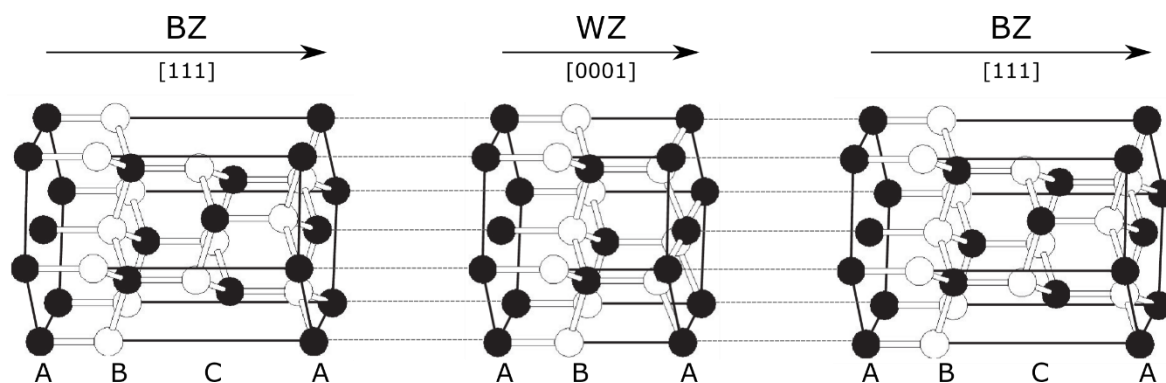


Figura 2.6 – Esquema atômico da sequência de fases cristalinas presentes ao longo do eixo de um nanofio de GaAs. A fase da BZ possui um empilhamento ABCABC ao longo da direção [111] enquanto a fase da WZ possui um empilhamento ABAB ao longo da direção [0001]. A estrutura da BZ está representada com uma disposição hexagonal para melhor compreensão. Adaptado de [37].

Este politipismo de estruturas cristalinas resulta na modificação da estrutura de bandas de energia [28]. No caso de nanofios de GaAs surge um alinhamento de bandas do tipo-II onde os elétrons estão localizados nos segmentos de BZ e os buracos nos segmentos de WZ [28, 36], tal como está representado na figura 2.7.

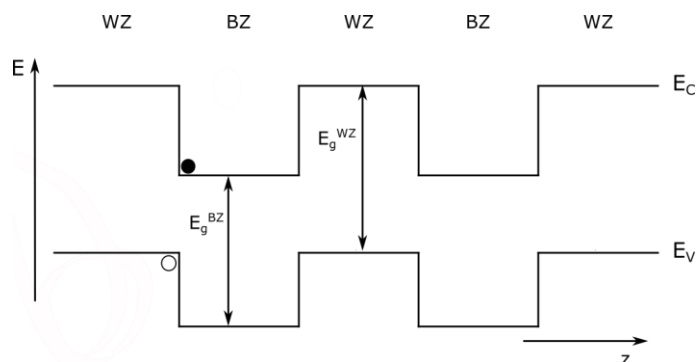


Figura 2.7 – Esquema representativo da heteroestrutura de tipo-II formada pela sequência alternada de segmentos nas fases da WZ e da BZ ao longo do eixo (Z) de um nanofio de GaAs.

### 2.2.1 Crescimento dos nanofios de GaAs

O crescimento de nanofios de GaAs é geralmente realizado por epitaxia de feixe molecular (MBE-*molecular beam epitaxy*) assistida pelo mecanismo VLS. Este procedimento consiste na evaporação contínua, numa câmara de alto vácuo, de material presente na célula de efusão para o substrato sobre o qual foram previamente depositadas partículas catalisadoras metálicas, geralmente de ouro (Au) [38]. Está também documentado na literatura o crescimento de nanofios de GaAs utilizando como catalisadores, partículas de Ga de maneira a evitar a presença de outros elementos na amostra [39]. Durante o processo de crescimento dos nanofios são observadas três fases distintas que estão esquematizadas na figura 2.8 [40]: (I) aparecimento de uma liga líquida formada pela partícula catalisadora e o material depositado sobre o substrato; (II) nucleação do nanofio devido à saturação da liga líquida; (III) crescimento axial no nanofio debaixo da partícula de Au por difusão dos átomos do material depositado por MBE.

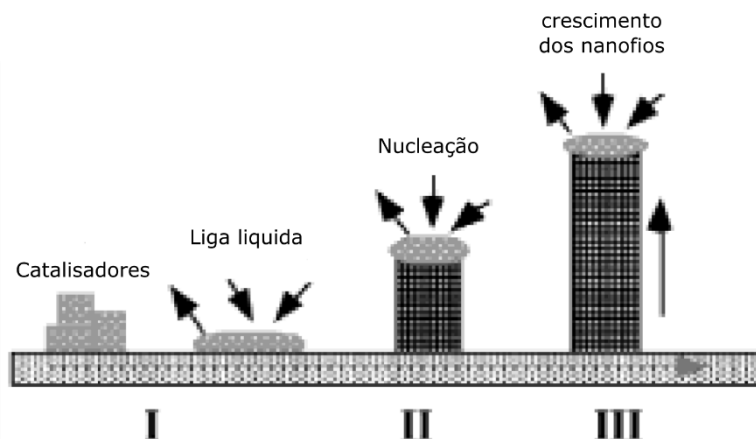


Figura 2.8 – Representação esquemática do mecanismo VLS no crescimento de um nanofio de GaAs. O crescimento engloba três passos: I) formação de uma liga líquida composta pelas partículas catalisadoras e o material depositado; II) nucleação; III) crescimento do nanofio ao longo do eixo. Adaptado de [40].

## 2.3 Microscopia eletrônica de varrimento

A Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) é uma técnica de caracterização que fornece informação topográfica, estrutural e química baseada na detecção de vários sinais que surgem da interação de um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra em estudo. Entre as principais vantagens de SEM em relação aos microscópios ópticos tradicionais distingue-se a maior resolução das imagens obtidas, sendo possível distinguir detalhes na ordem de grandeza das dezenas de nm [41] e a elevada profundidade de campo [42].

Os componentes primários para o funcionamento de um microscópio de SEM estão representados na figura 2.9. Um feixe de elétrons de alta energia (entre 2 e 40 KeV [41]) é gerado no topo do microscópio



normalmente por efeito termiônico, onde um filamento de tungsténio é aquecido até ao ponto de uma percentagem de eletrões possuir energia suficiente para escapar do material [42]. O feixe de eletrões é então conduzido por um sistema de lentes eletromagnéticas que consiste em uma ou mais lentes condensadoras que controlam a corrente do feixe e uma lente objetiva que determina a largura do feixe de eletrões que incide na amostra [42]. Por sua vez, a amostra está posicionada numa câmara de vácuo para evitar a presença de partículas no caminho do feixe de eletrões. É de mencionar que a amostra deve possuir condutividade suficiente para que os eletrões do feixe não se acumulem na amostra [42].

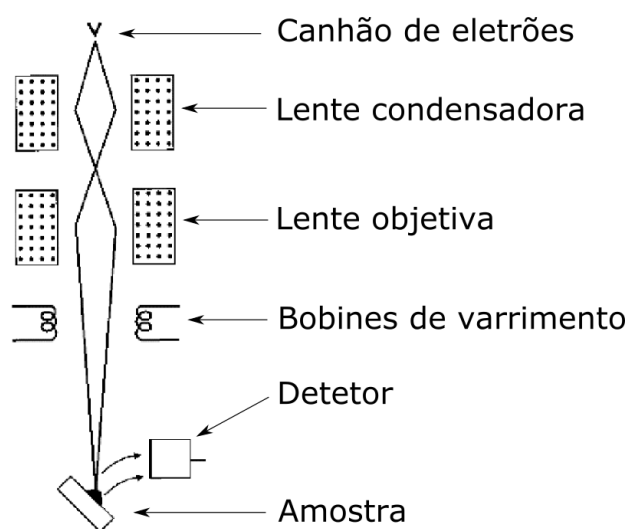


Figura 2.9 – Representação esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrónico de varrimento. Adaptado de [43].

A interação do feixe de eletrões com a amostra produz vários sinais que podem ser detetados de maneira a formar uma imagem ou a obter informação acerca da estrutura ou constituição química da amostra, dependendo da capacidade de penetração dos eletrões do feixe na amostra. Na figura 2.10 a) estão representados os vários sinais que surgem dessa interação. Existem cinco tipos de sinais que podem ser gerados pela interação eletrão-amostra: (i) eletrões retrodispersos; (ii) eletrões secundários; (iii) raios-X; (iv) catodoluminescência (CL); (v) eletrões transmitidos [43].

A profundidade de penetração no material em estudo dos eletrões incidentes vai influenciar criticamente o volume de interação dos eletrões com a matéria, que está representado na figura 2.10 b). Verifica-se que os eletrões secundários têm origem numa camada superficial enquanto que os eletrões retrodispersos têm origem em profundidades da ordem das centenas de nm [42], pelo que as imagens produzidas por SEM são primariamente obtidas pela deteção da intensidade destes eletrões [44]. Os eletrões secundários são os mais utilizados na formação de imagens da superfície da amostra. Estes surgem de dispersões inelásticas dos eletrões do feixe incidente, quando os mesmos colidem com eletrões de orbitais externas dos átomos e transferem energia suficiente para que os eletrões secundários escapem da amostra [42]. Por sua vez, os eletrões retrodispersos são eletrões provenientes do feixe e podem resultar de uma única dispersão elástica de alto ângulo ou de várias dispersões elásticas de pequeno ângulo [42]. Devido ao facto da quantidade de eletrões retrodispersos estar diretamente relacionada com o número atómico do material em estudo, as imagens produzidas utilizando este tipo de sinal podem conter um forte contraste entre áreas da amostra constituídas por elementos diferentes [45].

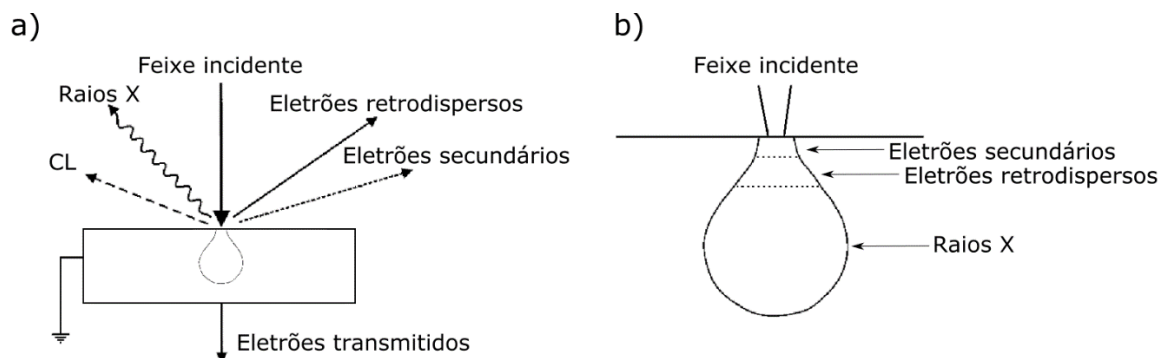


Figura 2.10 – Representação esquemática: a) dos vários sinais que podem surgir da interação eletrão – matéria; b) do volume de interação e respetivos sinais emitidos relativamente à profundidades de penetração dos eletrões. Adaptado de [43].

## 2.4 Difração de Raios-X

Tipicamente, as distâncias interatômicas em sólidos são da ordem dos Å. Assim, uma análise da estrutura cristalina de um material que seja efetuada com radiação eletromagnética tem que utilizar comprimentos de onda dessa magnitude (raios-X) de modo a que exista difração da radiação [14]. A técnica de difração de raios-X (DRX) permite estudar a estrutura de um material cristalino com base no ângulo de difração resultante da incidência e interação de um feixe de radiação X com a estrutura cristalina do material em estudo.

Quando uma rede cristalina é irradiada com raios-X são observados picos de intensidade de radiação dispersa. Isto deve-se ao facto de que um cristal é composto por vários planos de iões paralelos distanciados por uma distância  $d$  tal como está representado na figura 2.11 [14].

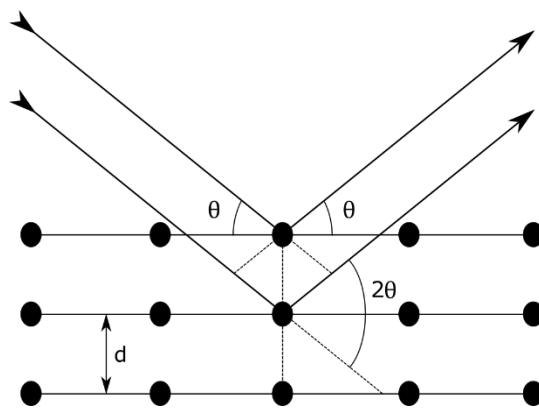


Figura 2.11 – Difração de Bragg num conjunto de planos paralelos separados por uma distância  $d$ . Adaptado de [14].

Como se pode observar, os dois raios incidentes são refletidos em planos adjacentes e a diferença entre os caminhos percorridos é dada por  $2d \sin \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência. É de notar que  $\theta$  é convencionalmente medido a partir do plano de reflexão e não a partir da normal a esse plano, pelo que este ângulo consiste em metade do ângulo de difração medido experimentalmente [14]. Para que se observem picos definidos, os raios X refletidos por planos adjacentes devem interferir construtivamente, logo a diferença entre os caminhos percorridos é um múltiplo inteiro  $n$  do comprimento de onda da radiação, o que resulta na lei de Bragg, dada por [14]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta,$$

2.2

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $d$  a distância interplanar que depende dos índices de Miller ( $hkl$ ). No caso de se tratar de uma estrutura cristalina cúbica (tal como a BZ),  $d$  é dada pela relação [46]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}, \quad 2.3$$

em que  $a$  é o parâmetro de rede. Para o caso de a estrutura cristalina em estudo ser do tipo hexagonal com parâmetros  $a$  e  $c$ , tal como a WZ, a relação entre a distância interplanar e os índices de Miller do cristal é então dada por [47]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad 2.4$$

Assim, é possível determinar os parâmetros de rede do material em estudo desde que seja possível atribuir os picos observados a planos atômicos da estrutura cristalina. Isto é possível através da comparação dos picos experimentais com a base de dados do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD - *International Center for Diffraction Data*).

## 2.5 Espectroscopia de Raman

Quando radiação eletromagnética incide sobre um material semicondutor, embora grande parte seja transmitida ou absorvida, uma pequena fração sofre uma dispersão em todas as direções. Esta dispersão é causada por heterogeneidades do meio que podem ser estáticas, tais como deslocamentos na rede cristalina, ou dinâmicas como por exemplo flutuações na densidade do meio associadas a vibrações atômicas e flutuações de carga ou de spin [20].

A técnica de espectroscopia de Raman é baseada na medição da diferença de energia entre os fótons incidentes e dispersos por estes meios. Através desta técnica é possível obter informação detalhada acerca de varias propriedades como por exemplo estrutura cristalina, dispersão de fonões, estados eletrônicos e tensão em materiais volúmicos, filmes finos e nanoestruturas [48].

### 2.5.1 Dispersão de Raman

Considerando um meio infinito isotrópico com suscetibilidade elétrica  $\chi$ , quando um campo eletromagnético planar descrito por,

$$\vec{F}(\vec{r}, t) = \vec{F}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad 2.5$$

está presente no material, é induzida uma polarização sinusoidal do tipo,

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad 2.6$$

Embora a frequência e o vetor de onda se mantenham em relação à onda incidente, a amplitude desta polarização é dada por:

$$\vec{P}(\vec{k}_i, \omega_i) = \chi(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{F}_i(\vec{k}_i, \omega_i). \quad 2.7$$

Se a temperatura do meio for finita, existem flutuações em  $\chi$  devido a vibrações atômicas excitadas termicamente. Estas deslocamentos atômicos  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$  associadas a um fonão podem ser expressas por:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 t). \quad 2.8$$

onde  $\vec{q}$  é o vector de onda e  $\omega_0$  a frequência de vibração. Assumindo que as frequências eletrónicas que determinam  $\chi$  são muito maiores que  $\omega_0$ ,  $\chi$  pode ser escrito como função de  $\vec{Q}$ , o que corresponde à aproximação adiabática [20]. Normalmente, as amplitudes das vibrações à temperatura ambiente são pequenas comparadas com o parâmetro de rede, logo podemos expandir  $\chi$  como serie de Taylor em  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ :

$$\chi(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}}\right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots \quad 2.9$$

onde o primeiro termo descreve a suscetibilidade elétrica do meio sem flutuações e o segundo termo representa suscetibilidade oscilante induzida pela vibração de rede  $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ . Se a equação 2.9 for aplicada na equação 2.7, a polarização do meio na presença de vibrações atómicas pode ser descrita pela soma de uma polarização que vibra em fase com a radiação incidente  $\vec{P}_0(\vec{r}, t)$  com uma polarização induzida por um fonão (ou por uma outra flutuação do meio)  $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$  [20], ou seja,

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}), \quad 2.10$$

onde

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad 2.11$$

e

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}}\right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t). \quad 2.12$$

Para determinar a frequência e o vector de onda da polarização induzida é aplicada a equação 2.8 em 2.12, obtendo-se

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = & \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}}\right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \times \\ & \times \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0)t] \} \end{aligned} \quad 2.13$$

Verifica-se então que  $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$  consiste em duas ondas sinusoidais: uma onda de Stokes com vector de onda  $\vec{k}_s = (\vec{k}_i - \vec{q})$  e frequência  $\omega_s = (\omega_i - \omega_0)$ , e uma onda anti-Stokes com  $\vec{k}_{AS} = (\vec{k}_i + \vec{q})$  e  $\omega_{AS} = (\omega_i + \omega_0)$  [20].

Estas duas ondas de polarização induzida produzem dois tipos de radiação com frequências diferentes que correspondem às dispersões de stokes e de anti-Stokes. Devido ao facto de a frequência dos fonões ser igual à diferença entre a frequência dos fotões incidentes ( $\omega_i$ ) e dispersos ( $\omega_s$ ), esta diferença é conhecida por desvio de Raman [20].

A intensidade da radiação dispersa depende da sua polarização ( $\vec{e}_s$ ) como  $|\vec{P}_{ind} \cdot \vec{e}_s|^2$  [20]. Se  $\vec{e}_i$  representar a polarização da radiação incidente, a intensidade da radiação dispersa  $I_s$  segue a relação:

$$I_s \propto \left| \vec{e}_i \cdot \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}}\right)_0 \vec{Q}(\omega_0) \cdot \vec{e}_s \right|^2. \quad 2.14$$

Como  $I_s$  depende do quadrado da amplitude de deslocação  $\vec{Q}(\omega_0)$ , se não existirem vibrações atómicas as dispersões de Stokes ou de anti-Stokes não podem existir. Assumindo que  $\vec{Q}$  é o vector de deslocamento de um dado átomo induzido por um fonão.  $(\partial \chi / \partial \vec{Q})$  é um tensor de terceira ordem. Introduzindo um vector unitário  $\vec{Q} = \vec{Q} / |\vec{Q}|$  paralelo à deslocação do fonão, pode ser definido um tensor de segunda ordem  $R = (\partial \chi / \partial \vec{Q})_0 \vec{Q}(\omega_0)$ , pelo que a equação 2.14 por ser reescrita como, onde R é denominado por tensor de Raman [20].

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot R \cdot \vec{e}_s|^2 \quad 2.15$$

A nível experimental, alguns modos de vibração apenas são observados sob determinadas condições de polarização. É então importante introduzir a notação da convenção de Porto. Nesta notação, as geometrias de incidência e de dispersão são descritas por 4 vetores, na forma:  $\hat{k}_i(\hat{e}_i, \hat{e}_s)\hat{k}_s$ . Enquanto que  $\hat{k}_i$  e  $\hat{k}_s$  representam as direções de incidência e de dispersão respetivamente,  $\hat{e}_i$  descreve a direção de polarização do fotão incidente e  $\hat{e}_s$  do fotão disperso [49].

### 2.5.2 Regras de seleção em nanofios de GaAs

As regras de seleção consistem em imposições aos tensores de Raman que resultam de simetrias do meio e de modos vibracionais envolvidos na dispersão. Como consequência, em espectroscopia Raman a radiação dispersa não é observada para certas geometrias de dispersão e polarizações [20].

As curvas de dispersão do GaAs na fase da BZ são compostas por seis ramos divididos em três ramos acústicos e três ramos óticos, sendo que os primeiros são inativos em espectroscopia de Raman [50]. Os desvios de Raman, ou frequências, dos modos TO e LO são  $\sim 269$  e  $291 \text{ cm}^{-1}$ , respetivamente [51]. Em configurações de retrodispersão, o modo TO é observado para superfícies (110) e (111). Por sua vez, o modo LO é observado para superfícies (100) e (111). Posto isto, e considerando a base comum de eixos  $x = [100]$ ,  $y = [010]$  e  $z = [001]$ , numa configuração de retrodispersão na qual o eixo do nanofio é coincidente com a direção [001], o modo TO é proibido enquanto que o LO é permitido pelas regras de seleção.

Devido ao facto dos nanofios crescerem na direção [111] nos segmentos de BZ e [0001] nos segmentos de WZ, o sistema de eixos comum não é viável para o calculo das regras de seleção. Assim, assume-se uma nova base de eixos que consiste em:  $x = [0\bar{1}1]$ ,  $y = [211]$  e  $z = [\bar{1}\bar{1}1]$  [27, 48]. A figura 2.12 a) esquematiza a disposição relativa desta nova base de eixos em relação ao nanofio numa configuração de retrodispersão. Como se pode observar, nesta geometria o eixo  $x$  corresponde à direção de propagação da luz incidente e dispersa. Por sua vez, o eixo  $z$  corresponde ao eixo do nanofio e  $y$  é perpendicular aos anteriores. Assumindo esta configuração de retrodispersão, o modo LO é proibido pelas regras de seleção, pelo que apenas se prevê a observação do modo TO relativamente aos segmentos com fase da BZ [27, 48, 52]. Nesta nova base de eixos, os tensores de Raman para modos transversais com radiação incidente segundo a direção  $x$  são [27, 48]:

$$R(y) = \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3} & -\frac{1}{3\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{3\sqrt{2}} & -\frac{2}{3} \end{bmatrix}; \quad R(z) = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3} & \frac{1}{3\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{1}{3\sqrt{2}} & -\frac{2}{3} \end{bmatrix}. \quad 2.16$$

aplicando  $R(y)$  e  $R(z)$  na equação 2.15 obtém-se, respetivamente, as intensidades de radiação dispersa polarizada perpendicular e paralelamente ao eixo do nanofio. Em relação ao modo TO, as regras de seleção preveem que, em configurações onde  $\hat{e}_i$  é paralelo a  $\hat{e}_s$  ( $x(y, y)\bar{x}$  e  $x(z, z)\bar{x}$ ) a intensidade dispersa seja superior ao caso onde  $\hat{e}_i$  é perpendicular a  $\hat{e}_s$  ( $x(y, z)\bar{x}$  e  $x(z, y)\bar{x}$ ) [27].

Visto que os nanofios de GaAs exibem uma secção transversal hexagonal para ambos os segmentos, para efetuar a análise das regras de seleção da fase da WZ é possível manter um sistema de eixos equivalente aquele usado anteriormente para a análise das regras de seleção da fase da BZ [27]. Deste modo, o sistema de eixos adotado é dado por  $x = [11\bar{2}0]$ ,  $y = [1\bar{1}00]$  e  $z = [0001]$ . Como o comprimento da célula unitária da estrutura da WZ ao longo da direção [0001] é o dobro em relação ao comprimento da BZ ao longo da direção [111], a dispersão de fonões da fase da WZ pode ser obtida dobrando a dispersão de fonões da fase da BZ sobre si própria ao longo da direção (111) do espaço- $k$  ( $\Gamma - L$ ), como se pode verificar na figura 2.12 b) [27]. Desta maneira, a dispersão de fonões na fase da WZ possui quatro novos modos de vibração em relação à fase da BZ que são denominados por:  $E_2^H(\text{TO})$ ,  $E_2^L(\text{TA})$ ,  $B_1^H(\text{LO})$  e  $B_1^L(\text{LA})$ . É de esperar então que para a fase da WZ sejam observados seis modos de vibração, contudo ambos os modos  $B_1$  são inativos quer para espectroscopia de Raman, quer para espectroscopia de infravermelho [27]. Os modos  $E_2^H(\text{TO})$  e  $E_2^L(\text{TA})$  são

observáveis no ponto  $\vec{k} = 0$ , para frequências de  $\sim 59$  e  $259 \text{ cm}^{-1}$ , respetivamente. Estes dois modos, quando identificados, confirmam a presença da fase da WZ em nanofios de GaAs. É de mencionar que no GaAs na fase da WZ, devido ao facto de as ligações atómicas ao longo do eixo  $c$ , e em direções perpendiculares, serem anisotrópicas, os modos  $E_1(\text{TO})$  e  $A_1(\text{LO})$  podem misturar e dar origem a dois novos modos:  $A_1(\text{TO})$  e  $E_1(\text{LO})$  [27].

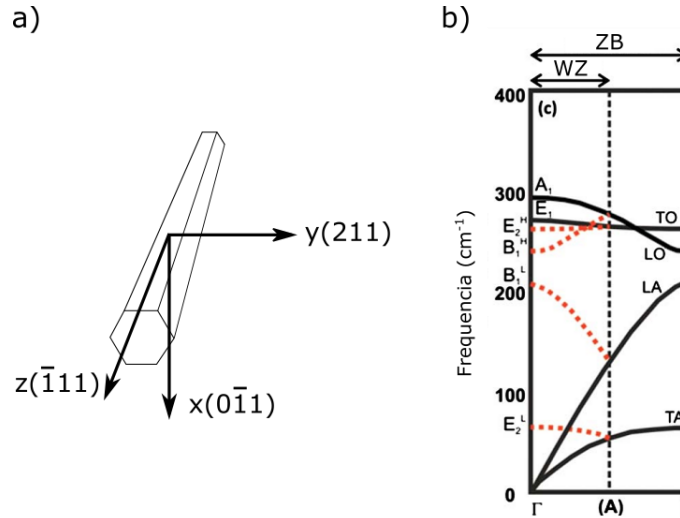


Figura 2.12 – a) configuração de retrodispersão utilizada em medições de espectroscopia de Raman em nanofios de GaAs. b) dispersão de fonões na direção [111] para a BZ (curvas a preto) e [0001] para a WZ (Curvas a vermelho e a tracejado tracejadas). Adaptado de [27, 48].

Na tabela 2.1 está presente um resumo de todos os modos de vibração, bem como as respetivas frequências (no ponto  $\vec{k} = 0$ ) para as quais estes são observáveis em medições de espectroscopia de Raman para nanofios de GaAs.

Tabela 2.1 – Resumo das frequências dos modos de vibração observados em medições, em nanofios de GaAs, de espectroscopia de Raman.

Modo de Vibração	Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fase cristalina	Referência
$E_2^L(\text{TA})$	59	WZ	[27]
$E_2^H(\text{TO})$	259	WZ	[27]
$E_1(\text{TO})$	267	WZ	[27]
TO	269	BZ	[51]
$A_1(\text{LO})$	291	WZ	[27]
LO	292	BZ	[51]

## 2.6 Fotoluminescência

A espectroscopia por fotoluminescência (PL - *Photoluminescence*) é uma técnica não destrutiva que pode ser utilizada para obter informação acerca das propriedades óticas e vibracionais de um material pela deteção de radiação, emitida pela recombinação de portadores de carga, após a fotoexcitação do mesmo. Desta maneira esta técnica consiste numa ferramenta útil no estudo de defeitos presentes em materiais semicondutores.

O princípio fundamental por trás do processo de PL consiste em excitar eletrões, por meio da incidência de radiação eletromagnética, para a BC deixando buracos na BV. Assumindo que a radiação que incidente na amostra possui energia superior à do hiato do material, após a excitação dos eletrões para a BC ambos os portadores de carga são desexcitados não radiativamente até aos extremos das respetivas bandas, perdendo o excesso de energia cinética, de maneira a atingir o equilíbrio térmico com a rede [13]. Este mecanismo de desexcitação é normalmente designado por termalização. Após a excitação, os portadores de

carga tendem a difundir ao longo do material na tentativa de alcançar uma distribuição de carga uniforme [53], sendo que os mesmos podem ser capturados por centros óticos (defeitos) presentes na rede cristalina a partir dos quais irão recombinar por meio de mecanismos radiativos ou não radiativos. Em alternativa, devido à interação de Coulomb entre elétrons e buracos, podem ser formados excitões livres, que consistem em pseudopartículas que possuem uma energia ligeiramente inferior à do hiato do material. Os excitões livres irão propagar-se pela rede cristalina do material podendo recombinar-se ou serem localizados em defeitos. É de notar que durante o processo de recombinação é necessária a conservação do momento linear pelo que, para materiais de hiato indireto, a recombinação envolve a participação de fonões. Existem vários mecanismos que podem ser responsáveis pelo decaimento de um excitão ligado a um centro ótico isoeletrónico [54]:

- a) Recombinação radiativa com ou sem emissão de fonões;
- b) Recombinação não radiativa, com o excitão ainda ligado ao centro, com emissão de múltiplos fonões;
- c) Recombinação não radiativa na qual a energia é transferida para uma terceira partícula livre ou ligada a um centro vizinho (efeito de Auger);
- d) Passagem, por efeito de túnel, do excitão como um todo para outro centro;
- e) Passagem, por efeito de túnel, de um dos portadores de carga para um nível aceitador ou dador;
- f) Emissão térmica de um dos portadores de carga;
- g) Emissão térmica do excitão como um todo;
- h) Emissão térmica de ambos os portadores de carga como partículas livres.

É de notar que para temperaturas suficientemente baixas os mecanismos f), g) e h) são inoperativos, tal como o mecanismo c) visto que a terceira partícula necessária não está normalmente disponível. Para materiais suficientemente puros os mecanismos d) e e) não ocorrem. Por sua vez, a contribuição do mecanismo b) ocorre para baixas temperaturas e concentrações.

Como já foi mencionado na secção 2.2, os nanofios de GaAs são constituídos por uma sequência de segmentos cuja estrutura cristalina alterna entre a BZ e a WZ, o que provoca um desnivelamento nas energias nas bandas BV e BC (figura 2.7). Ao propagarem-se pelas respetivas bandas, os portadores de carga podem ficar localizados dos interfaces entre ambas as fases cristalinas pelo que, ao recombinarem, irão dar origem a uma transição radiativa espacialmente indireta, ou seja, a uma transição de tipo-II.

A análise da dependência dos resultados desta técnica na temperatura e na potência de excitação que incide na amostra fornece informações relevantes para a discussão dos mecanismos de recombinação, radiativos e não radiativos, do material em estudo.

### 2.6.1 Dependência na potência de excitação

O estudo do comportamento da PL com a variação da potência de excitação pode fornecer informação acerca da origem das transições observadas. O número de elétrons que são excitados da BV para a BC depende diretamente do número de fotões que incidem na amostra em estudo. Desta maneira, a probabilidade dos portadores de carga serem capturados por defeitos radiativos ou não radiativos aumenta com o incremento da potência de excitação.

Na literatura, está bem estabelecido que a dependência da intensidade medida em PL na potência de excitação obedece a uma lei do tipo [55],

$$I \sim P^m \quad 2.17$$

onde  $I$  é a intensidade medida,  $P$  a potência de excitação e  $m$  um parâmetro de ajuste que traduz o declive do logaritmo da intensidade em função do logaritmo da potência. Existem duas gamas de valores do parâmetro  $m$  que fornecem informação sobre a natureza das transições radiativas observadas [55]: (i) se  $1 < m < 2$ , as transições observadas são de natureza excitónica e têm origem na recombinação radiativa de excitões livres ou ligados; (ii) se  $m < 1$ , as transições observadas envolvem a recombinação de portadores livres e/ou ligados a defeitos. Para a recombinação de excitões livres formados por uma excitação resultante da incidência de fotões com a mesma energia que a do hiato do material, o parâmetro  $m$  será igual a um [55].

A dependência da energia de pico na potência de excitação é descrita na literatura como [55, 56]:

$$E = \beta \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad 2.18$$

onde o coeficiente  $\beta$  descreve o desvio em energia. Transições que apresentem valores de  $\beta$  na gama das decimas de meV são relacionadas com o envolvimento de portadores livres e/ou portadores em estados discretos em materiais fracamente dopados. Por outro lado, as transições que apresentam valores de  $\beta$  superiores estão relacionadas com altos níveis de dopagem e de compensação que originam flutuações de potencial nas BC e BV [57].

É ainda de mencionar que a presença de eletrões e buracos separados espacialmente nas interfaces presentes nas heteroestruturas, forma um dipolo elétrico que, por sua vez, dá origem a um campo elétrico. Para potências de excitação suficientemente altas, este campo elétrico pode deformar as bandas BV e BC dando origem ao aparecimento de um potencial de Hartree que faz com que as emissões sofram um desvio para maiores energias [58].

### 2.6.2 Dependência na temperatura

Tal como já foi mencionado, os portadores de carga ou os excitões livres recentemente formados e que se propagam pela rede cristalina podem ser capturados por defeitos radiativos ou não radiativos. Na eventualidade de existir captura por parte de defeitos não radiativos, a energia dos portadores de carga ou excitões é dissipada para a rede cristalina. Por outro lado, se a captura for efetuada por defeitos radiativos, os portadores de carga irão recombinar entre si emitindo radiação eletromagnética. É frequente observar para uma temperatura intermédia (a qual depende do material:  $\sim 25$  K para o Si e  $\sim 4$  K para o GaAs) um aumento da intensidade da recombinação do excitão livre. Isto deve-se ao facto de excitões ou portadores de carga ligados a defeitos pouco profundos serem libertados termicamente para a banda adjacente, contribuindo assim para o aumento da concentração de portadores de carga ou excitões livres sujeitos a ser capturados por defeitos radiativos mais profundos. Desta maneira, aumenta a probabilidade de recombinações radiativas proveniente desses defeitos mais profundos. Adicionalmente, para temperaturas suficientemente altas, os excitões ou portadores de carga que estão localizados em defeitos radiativos, podem ser libertados para a rede cristalina. É de esperar então que, com o aumento da temperatura, se registre uma diminuição da intensidade medida em PL [59, 60]. O incremento da temperatura do material resulta no aumento da energia térmica o que permite a libertação de excitões ligados a defeitos ou a transferência de portadores de carga para um ou mais níveis discretos de energia superior ou para uma banda. Este fenómeno está ilustrado na figura 2.13. para excitões livres, eletrões e buracos. O estado radiativo, o estado excitado não radiativo e a banda de energias são representados pelos níveis de energia  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$  e BX/BC/BV, respetivamente. Adicionalmente, na gama de temperaturas baixas pode ocorrer a libertação de excitões/portadores de carga ligados a defeitos não radiativos superficiais ( $D_{nr}$ ) para as respetivas bandas, permitindo assim a sua posterior captura pelos defeitos radiativos. A transição entre o estado radiativo e o nível discreto  $|1\rangle$  é parametrizada pela energia de ativação  $E_i$ , enquanto que a transição para a banda de energia é parametrizada pela energia de ativação  $E_{bx}$ . É de notar que, se um excitão livre que se propaga na BX for dissociado, os portadores de carga resultantes passarão a propagar-se na BC no caso do eletrão ou na BV no caso do buraco.

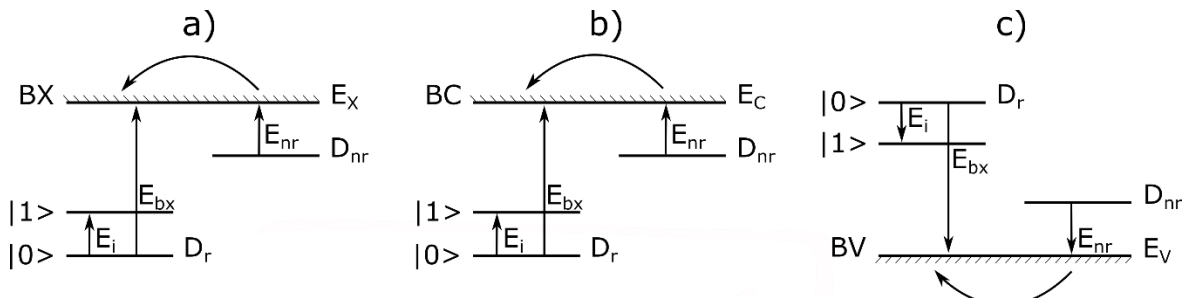


Figura 2.13 - Esquema de níveis de energia para excitão (a)), eletrão (b) e buraco (c)) ligados a um defeito radiativo ( $D_r$ ) (nível de energia  $|0\rangle$ ). O incremento da temperatura promove a transferência do excitão/portador de carga para um nível de energia superior ( $|1\rangle$ ) parametrizado pela energia de ativação  $E_i$  ou para uma banda (excitónica/de condução/de valência) parametrizado pela energia de ativação  $E_{bx}$ .  $D_{nr}$  representa o nível de energia de um defeito não radiativo sendo



a libertação de um excitão/portador de carga deste nível de energia para uma banda, parametrizada pela energia de ativação  $E_{nr}$ . BX, BC e BV representam as bandas excitônica, de condução e de valência.

Os mecanismos descritos anteriormente podem ser modelados pela equação seguinte, que descreve a variação da intensidade medida em PL em função da temperatura da amostra [59, 60]:

$$I(T) = I_0 \left\{ \left[ 1 + \sum_i c_i e^{(-E_i/kT)} + c_{bx} T^{3/2} \cdot e^{(-E_{bx}/kT)} \right] \left[ 1 + \frac{g}{1 + c_{nr} T^{3/2} \cdot e^{(-E_{nr}/kT)}} \right] \right\}^{-1} \quad 2.19$$

nesta equação,  $k$  denomina a constante de Boltzmann enquanto que  $c_i$  representa um rácio entre as degenerescências do nível discreto não radiativo de energia superior e do estado radiativo. A expressão  $c_{bx} T^{3/2}$  (tal como a expressão  $c_{nr} T^{3/2}$ ) inclui a densidade efetiva de estados da banda, onde  $c_{bx}$  e  $c_{nr}$  são parâmetros de ajuste. Os parâmetros  $E_i$ ,  $E_{bx}$  e  $E_{nr}$  já foram descritos acima.  $I_0$  representa um parâmetro referente à intensidade de PL no zero absoluto tal que  $I(0) = I_0/(1 + g)$  onde  $g$  representa a taxa entre a captura de portadores de carga em defeitos radiativos e em defeitos superficiais. O segundo e o terceiro termo da primeira expressão dentro de parênteses retos tomam em consideração dois tipos de canais de extinção da intensidade de PL. O primeiro termo representa a promoção de um excitão/portador de carga para níveis de energia discretos não radiativos de energia superior, e que podem ser estados excitados do defeito radiativo ou estarem relacionados com outros defeitos não radiativos, enquanto que o terceiro termo representa a libertação do excitão/portador de carga para a respetiva banda. A segunda expressão situada dentro de parênteses retos descreve a libertação de excitões/portadores de carga, a baixa temperatura, a partir dos defeitos pouco profundos não radiativos mencionados anteriormente.

A dependência na temperatura da energia de hiato entre os extremos das bandas BV e BC de um determinado material é característica do mesmo [61]. Esta variação resulta de uma combinação de contribuições da expansão térmica da rede e da interação eletrão – fonão [61-64], que pode ser expressa genericamente pela sua soma como [64]:

$$E_g(T) = E_g(0) - E_{ef}(T) + E_{exp}(T). \quad 2.20$$

O primeiro termo no segundo membro desta equação corresponde à energia de hiato a 0K, enquanto segundo termo representa a contribuição eletrão-fonão que é dada por [61, 63, 64],

$$E_{ef}(T) = \int d\omega f(\omega) \left[ n_{BE}(\omega, T) + \frac{1}{2} \right], \quad 2.21$$

onde  $f(\omega)$  consiste numa função espectral associada a esta interação (eletrão-fonão) específica de cada material e  $n_{BE}(\omega, T) = (\exp(\hbar\omega/kT) - 1)^{-1}$  é a distribuição estatística de Bose-Einstein (BE) que representa o numero de ocupação de fonões com a temperatura.

O último termo representa a contribuição da expansão térmica da rede dada por [64]:

$$E_{exp}(T) = -3B \left( \frac{\partial E_g}{\partial p} \right)_T \int_0^T \alpha(T) dT, \quad 2.22$$

onde  $B$  é o modulo volúmico do material em questão e  $\alpha(T)$  é o coeficiente de expansão térmica linear.

O desenvolvimento de uma equação que descreva esta dependência com o menor grau de incerteza possível é de vital importância para o estudo, e consequente compreensão, das propriedades de materiais semicondutores. A primeira aproximação publicada na literatura foi proposta por Varshni [62], que consiste numa equação empírica de três parâmetros:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta}, \quad 2.23$$

na qual  $\alpha$  consiste na derivada  $-dE_g(T)/dT$  no limite  $T \rightarrow +\infty$  ou seja,  $\alpha$  representa o limite do declive.  $\beta$ , por sua vez é um parâmetro relacionado com o valor da temperatura de Debye. Ambos estes parâmetros são específicos do material em estudo. Esta equação não apresenta qualquer suporte teórico [64]. Foi também proposto por Viña *et al.* uma expressão empírica que considera uma distribuição de BE [65],

$$E_g(T) = a - b \left( 1 + \frac{2}{e^{\theta/T} - 1} \right). \quad 2.24$$

Neste caso,  $a$  e  $b$  são também específicos ao material em estudo e  $\Theta$  representa a temperatura de fonão dada por  $\theta \equiv \hbar\omega/k$  [63].

Ambas as equações 2.23 e 2.24 são capazes de descrever razoavelmente bem o comportamento experimental descrito na literatura para vários semicondutores, para temperaturas superiores a 100K [63]. Contudo, para temperaturas menores que 50K a equação 2.23 resulta numa linha de ajuste localizada acima dos valores experimentais enquanto que, a equação de Viña *et al.* desenha um comportamento constante abaixo dos mesmos [63].

Perante estes resultados, Pässler [63] propôs um modelo com quatro parâmetros, pelo que desenvolveu duas outras equações que derivam de diferentes funções espectrais não lineares, são elas:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\theta}{2} \left[ \sqrt[p]{1 + \left(\frac{2T}{\theta}\right)^p} - 1 \right], \quad 2.25$$

e

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha\theta}{2} \left[ \sqrt[4]{1 + 2r \left(\frac{2T}{\theta}\right)^2 + \left(\frac{2T}{\theta}\right)^4} - 1 \right]. \quad 2.26$$

Nestas equações,  $p$  e  $r$  são parâmetros empíricos que surgem das funções espectrais usadas para obter as equações. É de mencionar que ambas as equações, independentemente de fornecerem resultados com um grau de aproximação elevado ao comportamento experimental, foram desenvolvidas apenas tendo em conta a contribuição da interação eletrão-fonão. Este facto pode ser justificado pelo peso da contribuição da expansão térmica da rede ser normalmente menor que o peso da contribuição da interação eletrão-fonão, embora no caso do GaAs este peso seja de 44% [63]. Isto significa que os quatro parâmetros utilizados em ambas as equações quantificam globalmente ambas as contribuições, o que pode representar dificuldades na interpretação dos valores que são obtidos num possível ajuste utilizando estas equações [63].

Num outro trabalho [61], Pässler propõe ainda outro modelo que recorre ao uso de dois osciladores com energias diferentes. Este modelo assume o oscilador de menor energia fixo em energias na proximidade da emissão relativa ao fonão TA enquanto que, o oscilador de maior energia é dado como um parâmetro de ajuste que depende dos pesos relativos entre as contribuições de fonões LA com maior energia e fonões LO/TO[1]. A equação que descreve este modelo é genericamente dada por:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \sum_{i=1}^N \frac{W_i \theta_i}{\exp(\theta_i/T) - 1} \quad 2.27$$

onde  $\alpha$  representa novamente o valor limite do declive de  $E_g(T)$  e  $\theta$  a temperatura efetiva de fonão.  $N$  consiste no numero de osciladores a considerar e  $\sum W_i = 1$ . É de notar que, para  $N = 1$ , a esta equação fica reduzida a um modelo BE muito próximo ao modelo representado pela equação 2.24 considerado por Viña *et al* [61].

## 2.7 Revisão bibliográfica

Os nanofios de GaAs podem apresentar uma sequência alternada entre segmentos constituídos pelas fases cristalinas da BZ e da WZ. Tal como já foi mencionado, a fase cristalina da WZ não é estável na forma volumica do GaAs, pelo que não é possível crescer este material nesta estrutura cristalina de maneira a ser possível estudar as propriedades da mesma. A figura 2.14 consiste numa imagem obtida por microscopia de transmissão eletrónica de alta resolução (HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy*), retirada da literatura, de uma parte de um nanofio de GaAs no qual a fração da fase da WZ é de 30% [28]. Os pontos a vermelho denotam regiões na fase da WZ, enquanto que os pontos a verde e a azul assinalam regiões na fase da BZ com orientações diferentes. É possível verificar claramente que existe um empilhamento de defeitos que correspondem a uma alternância entre segmentos da fase da WZ e da fase da BZ.

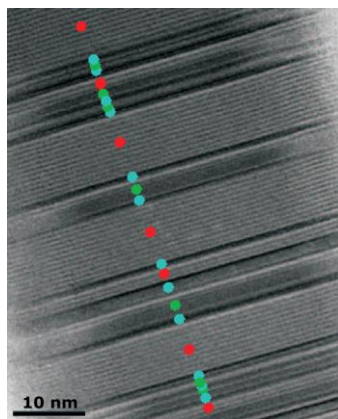


Figura 2.14 – Imagem de HRTEM de uma secção de um nanofio de GaAs com uma fração de 30% da fase da WZ. Os pontos a vermelho correspondem a regiões na fase da WZ. Os pontos a verde e a azul correspondem a regiões na fase da BZ com orientações [011] e [110], respetivamente. Adaptado de [28].

Em nanofios de GaAs a técnica de DRX é particularmente útil para estudar a presença da estrutura cristalina da WZ nos nanofios. Na literatura, esta técnica foi aplicada na configuração de Bragg-Brentano e de ângulo rasante. Jahn *et al* [66] publicaram medições em ângulo rasante em nanofios de GaAs, com um revestimento de (Al,Ga)As e crescidos num substrato de Si(111) dopado com P (figura 2.15 a)), onde é possível distinguir dois picos centrados a  $27.13^\circ$  e  $27.30^\circ$ , que são atribuídos às reflexões nos planos (00.2) da fase da WZ e (111) da fase na BZ. Medições semelhantes, variando o ângulo de incidência entre  $0.1$  e  $0.5^\circ$ , foram efetuadas em nanofios de GaAs dopados com Mg crescidos num substrato de Si(111) [58]. Os vários difratogramas obtidos nestas medições são apresentados na figura 2.15 b). Como se pode observar, existem três picos localizados a  $\sim 25.7$ ,  $27.3$  e  $29.2^\circ$ . O primeiro pico é atribuído à reflexão do plano (10.0) da WZ. Por sua vez, os autores atribuem o pico situado a  $\sim 27.3^\circ$  a contribuições dos planos (00.2) e (111) das fases da WZ e da BZ, respetivamente. Por último, o pico situado a  $\sim 29.2^\circ$  surge de reflexões provenientes do plano (10.1) da fase da WZ. Para os dois picos onde apenas existem reflexões provenientes da fase da WZ, não é observável uma dependência assinalável da intensidade relativa destes picos no ângulo de incidência, o que significa que em todas as medições a quantidade de material analisado foi idêntica [58]. Por outro lado, para o pico onde existem contribuições de ambas as fases, a intensidade relativa diminui claramente com o ângulo de incidência, aproximando-se das intensidades relativas dos outros dois picos. Este comportamento pode ser entendido da seguinte maneira: para ângulos de incidência mais altos, não são apenas os nanofios que são analisados mas também a camada epitaxial presente debaixo dos mesmos. Assim, com a diminuição

deste ângulo é minimizada a influência da camada epitaxial nos resultados. Estes resultados reforçam a conclusão da presença da fase da WZ nestes nanofios. Embora o menor ângulo de incidência utilizado revele uma intensidade relativa do pico situado a  $\sim 27.3^\circ$  semelhante à dos restantes picos (que apenas possuem contribuições da fase da WZ), a presença da fase da BZ não pode excluída [58].

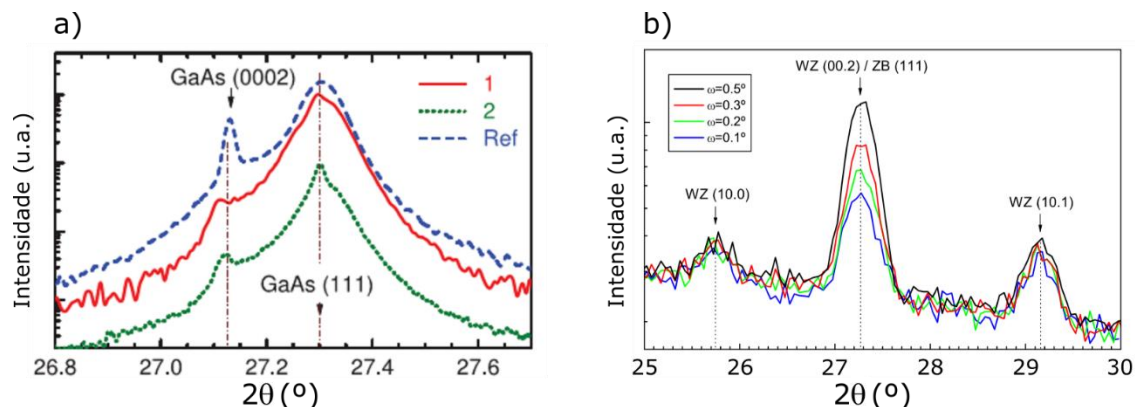


Figura 2.15 - Difratomogramas obtidos em ângulo rasante para nanofios de GaAs crescidos sobre substratos de Si(111): a) nanofios revestidos com uma camada de (Al,Ga)As e crescidos para razões dos fluxos de As e Ga diferentes; o difratograma de uma amostra de referência contendo nanofios de GaAs com predominância da fase da WZ, e sem qualquer revestimento, está também presente; b) o ângulo de incidência foi variado entre 0.1 e  $0.5^\circ$  e os nanofios foram dopados com Mg. Adaptado de [58, 66].

A presença da fase da WZ em nanofios de GaAs é confirmada na literatura por medições de espectroscopia de Raman com dependência na polarização [27, 52]. A observação do modo de vibração  $E_2^H(TO)$  na fase cristalina da WZ, localizado a  $\sim 255 \text{ cm}^{-1}$ , e que apenas está presente para a configuração experimental  $x(y,y)\bar{x}$ , permite provar inequivocamente a presença ou não da fase da WZ. Quanto aos restantes modos óticos, não é possível considera-los para efetuar a distinção entre as duas fases cristalinas devido à proximidade das energias e às suas dependências nas polarizações experimentais.

A técnica de caracterização mais utilizada no estudo de nanofios de GaAs é provavelmente a PL. Na figura 2.16 são apresentados espectros de PL obtidos por Spirkoska *et al* [28]. O espectro a) é correspondente a nanofios constituídos unicamente pela fase da BZ enquanto que os espectros b) e c) são referentes a nanofios que contem 30% e 70% de fase da WZ, respetivamente. Tal como se pode observar, o espectro medido para os nanofios puramente na fase da BZ é composto por uma única emissão localizada a 1.515 eV possuindo uma energia aproximada à energia de recombinação do excitão livre em GaAs volúmico. Por outro lado, os espectros obtidos para nanofios contendo a fase da WZ revelam múltiplas emissões localizadas entre 1.46 e 1.51 eV para os nanofios com 30% de WZ e entre 1.43 e 1.47 eV para os nanofios com 70% de WZ. O desvio para menores energias das emissões em nanofios que contem as fases da WZ e da BZ foi explicada pela existência de transições de tipo-II com origem na sequência de segmentos de ambas das fases cristalinas ao longo dos nanofios. Por outro lado, a observação de múltiplas emissões nesses nanofios foi atribuída a efeitos de confinamento que surgem de segmentos suficientemente finos. Esta hipótese é adicionalmente fundamentada por medições  $\mu$ -PL efetuadas ao longo do eixo de nanofios também constituídos por ambas as fases cristalinas [67, 68]. Com a deslocação do foco do laser ao longo destes nanofios são observados desvios de energia nas emissões que podem ser atribuídos a diferentes dimensões dos segmentos mencionados acima, uma vez que a diminuição da largura dos segmentos da fase da BZ resulta no aumento da energia dos níveis de confinamento nesse segmento [68].

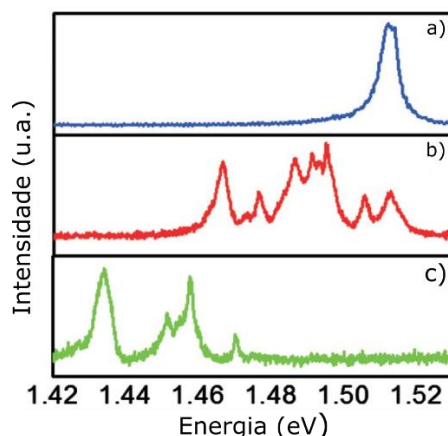


Figura 2.16 – Espectros de PL medidos a 4.2 K, utilizando um comprimento de onda de 632.8 nm e uma densidade de potência de 2.5 W/cm<sup>2</sup>, para: a) nanofios constituídos unicamente pela fase da BZ; b) nanofios com 30% de material na fase da WZ; c) nanofios com 70% de material na fase da WZ. Adaptado de [28].

A dependência da PL na potência de excitação e na temperatura foi realizada em nanofios de GaAs dopados com Mg [58, 68]. Na dependência na potência de excitação, a evolução da intensidade da PL revela que os portadores de carga envolvidos nas transições observadas possuem um certo grau de localização, enquanto que a evolução da energia de pico é compatível com transições do tipo-II. Em relação à dependência da intensidade da PL na temperatura são identificados vários canais de desexcitação não radiativos envolvendo níveis discretos e bandas de energia. As energias de ativação dos canais que envolvem níveis discretos estão compreendidas na gama  $\sim 1.1 - 6.2$  meV. Por sua vez as energias de ativação dos canais que envolvem uma banda são parametrizados por energias de ativação situadas entre  $\sim 6$  e 36 meV. Observa-se também que o aumento da temperatura provoca um desvio das energias de pico das emissões observadas para menores energias, o que está de acordo com a diminuição da energia de hiato do GaAs volumétrico tendo por base os dados de Pässler [63].

É ainda de mencionar que as transições radiativas observadas podem envolver defeitos. No trabalho de Gas *et al* [69], foram realizadas medições de PL em nanofios de GaAs dopados com Mn e em nanofios não dopados intencionalmente e crescidos nas mesmas condições que os anteriores. Para ambos os conjuntos de nanofios, é possível observar uma emissão larga entre 1.45 e 1.50 eV na qual podem ser distinguidos dois picos: um a 1.485 eV para ambos os espectros e outro a 1.473 eV para os nanofios não dopados que possui um desvio para 1.463 eV para os nanofios dopados com Mn. Para os nanofios dopados, é também observada uma emissão a 1.410 eV acompanhada por duas emissões de menores energias que, segundo os autores, podem ser atribuídas a réplicas do fonão LO. Com a diminuição da potência de excitação as emissões localizadas a 1.485, 1.463 e 1.410 eV sofrem um desvio para menores energias que é característico de transições entre pares dador-aceitador [69], que podem estar situados em segmentos suficientemente largos para que existam transições espacialmente diretas (tipo-I). Os autores atribuem ainda a emissão centrada a 1.485 eV a recombinações envolvendo aceitadores de Si que originam do processo de crescimento [69].

Embora seja possível distinguir gamas de emissão comuns a vários espectros obtidos na literatura para medições de PL em nanofios de GaAs, a identificação das recombinações radiativas que estão na sua origem constitui ainda um desafio devido à falta de uma observação consistente de emissões na mesma gama. Esta ausência de um padrão pode derivar, em parte, do facto de ainda não existir um controlo suficiente no crescimento dos nanofios que permita manipular a largura dos segmentos de cada fase cristalina.



### 3 Amostras e detalhes experimentais

As amostras estudadas no presente trabalho foram crescidas na Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, e consistem em nanofios de GaAs dopados com Si, numa concentração nominal de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Os nanofios foram crescidos a uma taxa de 1 monocamada por segundo pela técnica de MBE assistida pelo mecanismo VLS utilizando Au como partículas catalisadoras a uma temperatura de 615 °C e a uma pressão de feixe equivalente da célula de evaporação de As de  $3.5 \times 10^{-5}$  Torr. As temperaturas de Ga e Si foram de 945 e 820 °C, respectivamente. Os nanofios foram crescidos em substratos de GaAs(100), GaAs(111)B e Si(100), que correspondem às amostras A, B e C, respectivamente. O valor da concentração nominal anteriormente mencionado foi estimado por medidas de efeito de Hall efetuadas a uma camada epitaxial de GaAs crescida nas mesmas condições.

De maneira a efetuar a caracterização morfológica e ótica dos nanofios foram efetuadas medidas de SEM, DRX, espectroscopia de Raman e PL. As medidas de SEM foram efetuadas no departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro num microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução *HR-FESEM Hitachi SU-70*, utilizando uma tensão de aceleração de 5 kV. Por sua vez, as medições de DRX foram efetuadas à temperatura ambiente, no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Para tal, foi utilizado um difratómetro PANalytical X'Pert MPD utilizando a linha  $\text{Cu-K}\alpha = 1.540598 \text{ \AA}$  em ângulo rasante de maneira a minimizar a contribuição da camada epitaxial presente debaixo dos nanofios. As medidas de espectroscopia de Raman foram efetuadas à temperatura ambiente, no departamento de Física da Universidade de Aveiro, num espectrómetro LabRam Horiba HR800 UV utilizando como fonte de excitação um laser de estado sólido com um comprimento de onda de 633 nm. Por fim, as medidas de PL foram efetuadas num espectrómetro de transformada de Fourier Bruker IFS 66v recorrendo à linha de 514.5 nm de um laser de Ar+. Para a deteção foi utilizado um detetor de Ge North-Coast EO-817 arrefecido com azoto líquido. As amostras foram inseridas num crióstato de fluxo de hélio ligado ao depósito por meio de uma linha de transferência Oxford Instruments LLT300/13. A temperatura das amostras foi alcançada pelo arrefecimento seguido de um aquecimento obtido por um filamento de platina junto da câmara do crióstato. As potências de excitação utilizadas foram medidas à frente da janela do crióstato com um medidor de potência Newport, modelo 842-PE e detetor 818-SL.





## 4 Resultados

### 4.1 Microscopia eletrónica de varrimento

A morfologia dos nanofios foi estudada por SEM tendo sido obtidas imagens em vista topográfica e seccional de todas as amostras. Na figura 4.1 são apresentadas imagens representativas de cada uma sendo que cada coluna de imagens é relativa a uma amostra particular. Adicionalmente, a primeira linha apresenta imagens de topografia e a segunda linha imagens de secção transversal. As imagens topográficas mostram que as amostras são constituídas por aglomerados de nanofios. No caso particular da amostra A, as imagens sugerem o crescimento segundo direções específicas. Para amostras B e C, este comportamento não se verifica. Na figura 4.1 c) está inserida uma imagem (também da amostra C) que mostra uma das áreas onde foram depositadas as gotas de nanopartículas catalisadoras de Au e, portanto, onde ocorreu o crescimento de nanofios. Como se pode observar pelas imagens d), e) e f), os nanofios possuem comprimentos que variam desde apenas alguns  $\mu\text{m}$  até dezenas de  $\mu\text{m}$  e diâmetros que em média variam entre algumas dezenas de nm e centenas de nm. Estas dimensões são semelhantes às obtidas para nanofios de GaAs em vários trabalhos presentes na literatura [35, 58, 67, 68]. Estas imagens mostram também que o diâmetro varia ao longo do eixo do nanofio, sendo consideravelmente menor junto do topo.

Verifica-se igualmente que os ângulos de crescimento dos nanofios em relação ao substrato não são idênticos em todas as amostras. Enquanto que na amostra B a maioria dos nanofios (em particular os de menor dimensão) tem orientação aproximadamente vertical, o que sugere uma relação epitaxial com o substrato [70], nas amostras A e C não se verifica a mesma tendência de alinhamento. De facto, como se pode observar nas imagens d) e g), é possível estimar um ângulo de crescimento dos nanofios no caso do substrato GaAs(100) de  $\sim 35^\circ$ . Este valor de ângulo tem sido observado na literatura para crescimentos no mesmo tipo de substrato [71, 72].

Nas figuras g) e i) é possível visualizar a presença de uma camada epitaxial de GaAs entre os nanofios e o substrato, o qual é facilmente identificado pelos planos de clivagem provocadas pelo corte da amostra. Como se pode observar, esta camada epitaxial é caracterizada por uma superfície rugosa e uma espessura entre  $\sim 200$  e  $400$  nm nas regiões com nanofios. Fora destas zonas a espessura aumenta para  $\sim 2 \mu\text{m}$  o que sugere que o GaAs depositado sobre o substrato nas regiões contendo nanopartículas de Au, é utilizado no crescimento dos nanofios.

O efeito de afunilamento mencionado anteriormente é bastante observado na literatura [73-75] e pode ter origem em dois efeitos: (i) o diâmetro no topo do nanofio depende do diâmetro da partícula catalisadora; (ii) quando o comprimento do nanofio excede a distância de difusão dos átomos de Ga presentes na face do nanofio, este passa a crescer radialmente camada a camada, uma vez que os átomos da superfície não são difundidos uniformemente por todo o nanofio [74, 76]. O valor do comprimento de difusão dos átomos de Ga foi estimado na literatura como sendo da ordem de algumas dezenas de nm [39]. Por último, a figura 4.1 h) mostra uma secção hexagonal para alguns nanofios.

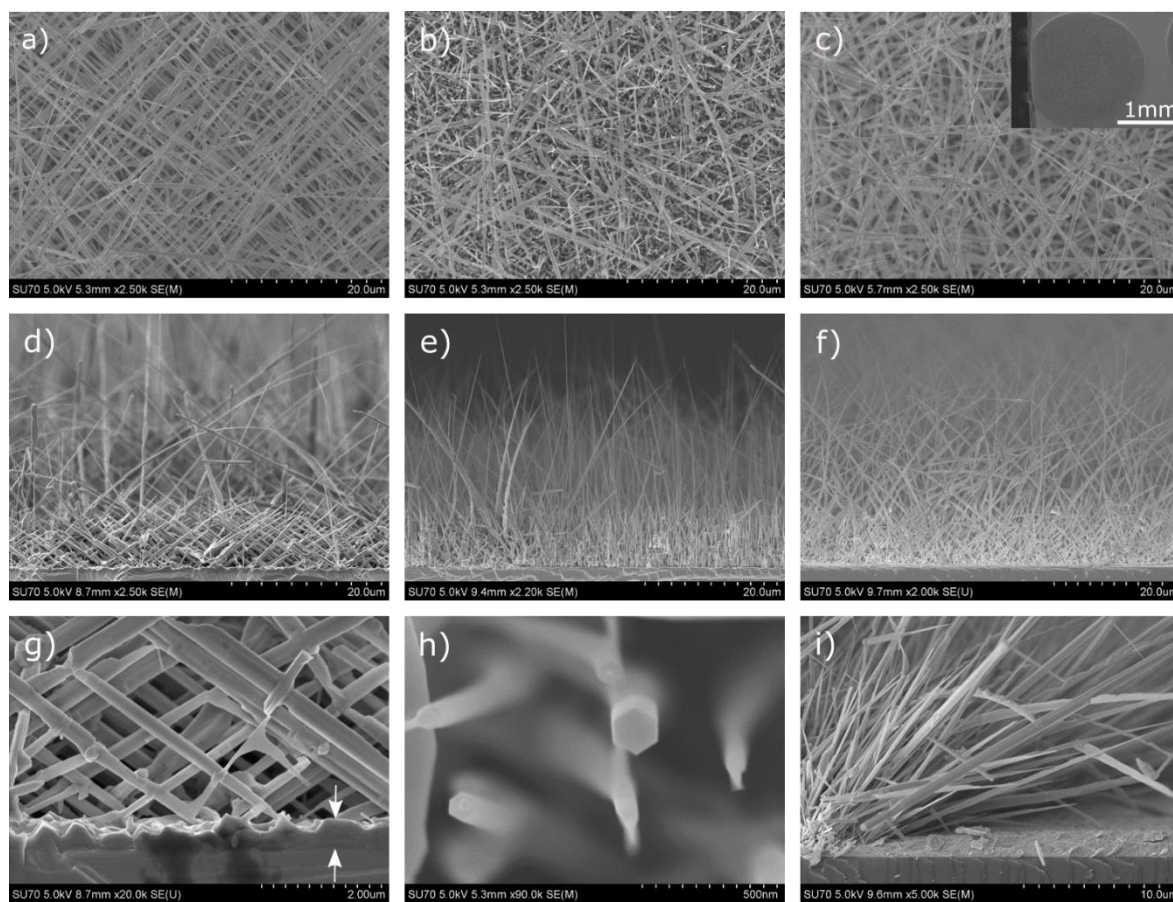


Figura 4.1 – Imagens obtidas por SEM das três amostras: as imagens a), d) e g) são referentes à amostra A; as imagens b), e) e h) são referentes à amostra B; as imagens c), f) e i) são referentes à amostra C. A primeira linha corresponde a imagens topográficas, enquanto que a segunda linha corresponde a imagens da secção transversal das várias amostras. A imagem topográfica inserida na imagem c) corresponde a uma região de nanofios na amostra C. Nas imagens g) (ver setas verticais) e i) pode ser observada a camada epitaxial de GaAs existente entre o substrato e os nanofios. Finalmente, a imagem h) revela a secção hexagonal de alguns nanofios assim como a variação do diâmetro ao longo do eixo.

## 4.2 Difração de raios-X

A estrutura cristalina dos nanofios foi estudada por DRX utilizando uma configuração de ângulo rasante. Na figura 4.2 a) são apresentados difratogramas para a amostra B, medidos para ângulos de incidência na gama  $0.1^\circ$  -  $2^\circ$  e para ângulos de difração ( $2\theta$ ) de  $25^\circ$  -  $30^\circ$ . Adicionalmente, na figura 4.2 b) estão dispostos os difratogramas para  $\omega = 0.1^\circ$  e  $\omega = 1.5^\circ$  nos quais os três picos estão ajustados com curvas Gaussianas. Como se pode observar, os vários difratogramas são dominados por três picos localizados a  $\sim 25.8^\circ$ ,  $27.2^\circ$  e  $29.2^\circ$ . As intensidades relativas do primeiro e do terceiro picos são próximas, enquanto que a intensidade relativa do pico a  $\sim 27.2^\circ$  é consideravelmente superior relativamente às intensidades dos restantes dois picos. Com a diminuição do ângulo de incidência, verifica-se que a intensidade relativa dos três picos de reflexão diminui. No entanto, esta diminuição é mais evidente para o pico a  $\sim 27.2^\circ$ . Globalmente, este comportamento sugere que a fração de material que está a ser analisada diminui com a redução do ângulo de incidência, pelo que no pico a  $\sim 27.2^\circ$  esta diminuição deve ser maior do que para os restantes dois picos de reflexão. Por último, deve ser mencionada a observação de um pico de reflexão a  $\sim 26.1^\circ$  unicamente para  $\omega = 2^\circ$ . Na literatura foi observado um pico numa posição semelhante para mesmo ângulo de incidência, em nanofios de GaAs dopados com Mg crescidos em substratos de Si(111) no mesmo laboratório das presentes amostras, não tendo sido identificada a origem deste pico [58].

De acordo com a base de dados do ICDD, na gama de ângulos de difração estudada a fase cristalina da BZ para o GaAs dá origem a um pico a  $\sim 27.3^\circ$  proveniente do plano cristalino (111). Por outro lado, o GaAs

na fase cristalina da WZ apresenta picos a  $\sim 26.3$ ,  $27.7$  e  $29.8^\circ$  que têm origem nos planos (10.0), (00.2) e (10.1), respetivamente [77, 78]. Estas posições estão representadas na figura 4.2 a) por uma barra azul para o caso da fase cristalina da BZ e por três barras vermelhas para o caso da fase cristalina da WZ. A altura de cada barra representa a intensidade, prevista teoricamente, da radiação difratada em cada plano cristalino. No caso na BZ a altura da barra não possui qualquer significado físico uma vez que nos vários difratogramas apenas existe um pico relacionado com esta fase cristalina. Os picos de intensidades relativas mais baixas só podem ser explicados assumindo a presença da fase da WZ na amostra. Uma vez que não é conhecida a formação desta fase em GaAs volúmico, a fase da WZ tem que estar contida nos nanofios. Assim, os picos a  $\sim 26.3$  e  $29.8^\circ$  têm que ser atribuídos a reflexões nos planos cristalográficos (10.0) e (10.1). Esta atribuição é suportada pela análise das intensidades estimadas nos ajustes efetuados relativamente à altura das barras mencionadas anteriormente. Por outro lado, o pico de maior intensidade relativa ( $\sim 27.7^\circ$ ) é compatível com reflexões em planos de ambas as fases cristalinas, pelo que contém contribuições das reflexões (111) e (00.2) das fases da BZ e da WZ, respetivamente. Devido à proximidade dos picos de reflexão observados, não é possível desconvoluir este pico nas reflexões individuais associadas a cada fase cristalina. Relativamente à barra referente à fase da BZ, a sua altura não possui qualquer significado físico uma vez que apenas é observado um pico de difração indexado a essa fase. Apesar da indexação dos picos de reflexão feita anteriormente, deve-se notar que as posições dos picos medidos experimentalmente não correspondem exatamente às posições constantes da base de dados [78]. Este afastamento pode ser atribuído ao facto de as posições e intensidades relativas dos picos de reflexão na fase da WZ terem sido estimadas com base em cálculos teóricos [79] e não em medidas experimentais.

A indexação anterior é compatível com o comportamento observado na dependência com o ângulo de incidência (figura 4.2 a)). À medida que o ângulo de incidência é reduzido, a contribuição da camada epitaxial por baixo dos nanofios diminui, o que provoca uma redução na difração em planos cristalográficos da fase da BZ. Uma vez que somente o pico a  $\sim 27.2^\circ$  exibe evidências de conter uma contribuição da fase da BZ, é de esperar que este pico sofra a maior redução da intensidade relativa. Este é o comportamento observado experimentalmente. Para o menor valor do ângulo de incidência estudado,  $\omega = 0.1^\circ$ , a intensidade relativa do pico de reflexão a  $\sim 27.2^\circ$  aproxima-se das intensidades dos outros dois picos de reflexão.

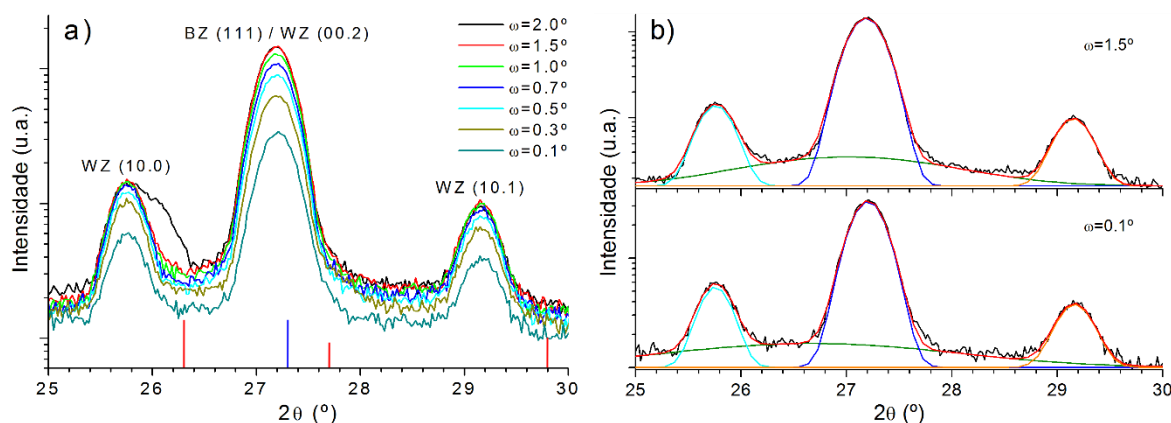


Figura 4.2 – a) Difratogramas obtidos, para a amostra B, nas medições de DRX em ângulo rasante, nos quais o ângulo de incidência foi variado entre  $0.1$  e  $2.0^\circ$ . Junto de cada pico de reflexão é apresentada a respetiva indexação. As barras presentes na parte inferior do gráfico representam as posições e intensidades relativas, previstas teoricamente, para cada plano indexado na fase cristalina da BZ (barra a azul) e na fase da WZ (barras a vermelho). b) Ajustes efetuados, com curvas Gaussianas, aos difratogramas correspondentes aos ângulos de incidência  $\omega = 0.1^\circ$  e  $\omega = 1.5^\circ$ . É de notar que o difratograma correspondente ao ângulo de incidência de  $1.5^\circ$  está deslocado na vertical para melhor compreensão.

Utilizando as equações 2.2, 2.3 e 2.4 é possível efetuar o cálculo dos parâmetros de rede de ambas as fases cristalinas identificadas anteriormente. No entanto, relativamente à fase cristalina da BZ, este cálculo não é viável uma vez que a única reflexão indexada a um plano cristalino desta fase está sobreposta a uma outra reflexão indexada a um plano cristalino da fase da WZ. Assim, apresenta-se unicamente o cálculo para os parâmetros de rede da fase da WZ. O parâmetro de rede  $a$  foi calculado utilizando a reflexão (10.0) tendo sido obtido o valor de  $a = 3.99 \text{ \AA}$ . Por sua vez, o cálculo do parâmetro de rede  $c$  foi realizado a partir do pico

de reflexão (10.1) sendo que o resultado foi  $c = 6.63 \text{ \AA}$ . Estes valores estão bastante próximos dos obtidos por estudos teóricos [79].

A discussão anterior mostra a presença da fase cristalina da WZ e sugere também a presença da fase da BZ nos nanofios da amostra B. É então de mencionar que a secção hexagonal apresentada na figura 4.1 h) sugere que o crescimento ocorreu ao longo das direções [111] e [00.1] nos segmentos de BZ e de WZ, respetivamente [35].

### 4.3 Espectroscopia de Raman

Como complemento dos resultados obtidos nas medidas de DRX, foram efetuadas medidas de espectroscopia de Raman. A configuração utilizada foi a mencionada na secção 2.5.2. Com este objetivo, vários nanofios presentes na amostra B foram transferidos mecanicamente para um substrato limpo de Si. As medidas foram efetuadas em três zonas ao longo do eixo de dois nanofios e, em cada uma destas zonas, foram realizadas três medidas diferentes: uma sem qualquer tipo de polarização e duas com polarizações de radiação dispersa em relação ao eixo do nanofio: uma paralela ( $x(y, z)\bar{x}$ ) e uma perpendicular ( $x(y, y)\bar{x}$ ). Visto que as medições em todas as zonas de ambos os nanofios mostraram resultados semelhantes, optou-se por apresentar apenas os resultados das várias configurações de polarização obtidos para a zona 1, que pode ser visualizada na figura 4.3 a). É de notar que o nanofio analisado não está perfeitamente alinhado na horizontal pelo que pode existir quebra das regras de seleção.

Na figura 4.3 b) apresentam-se os espectros obtidos nestas medições. Na ausência de polarização observa-se a presença de quatro picos a  $\sim 255$ ,  $265$ ,  $289$  e  $302 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que a largura a meia altura (FWHM – *Full Width at half maximum*) dos últimos dois é consideravelmente maior do que para os restantes picos. O pico a  $\sim 302 \text{ cm}^{-1}$  é atribuído na literatura ao modo de vibração 2TA(X) do Si. A observação deste pico nos espectros de Raman deve-se ao facto de o diâmetro do laser ser maior do que a espessura do nanofio e, por isso, o laser atingir também o substrato de Si para o qual os nanofios foram transferidos previamente às medidas.

Analisando o comportamento nas duas configurações de polarização utilizadas, verifica-se que os picos a  $\sim 255$ ,  $265$  e  $289 \text{ cm}^{-1}$  são observados para a configuração  $x(y, y)\bar{x}$  enquanto que, para a configuração  $x(y, z)\bar{x}$  estão presentes unicamente os picos a  $\sim 265$  e  $289 \text{ cm}^{-1}$ , embora este último com uma intensidade relativa muito pequena. O pico presente a  $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$  é observado em ambas as configurações embora a intensidade relativa medida para a configuração  $x(y, y)\bar{x}$  seja superior à intensidade relativa medida para a configuração  $x(y, z)\bar{x}$ .

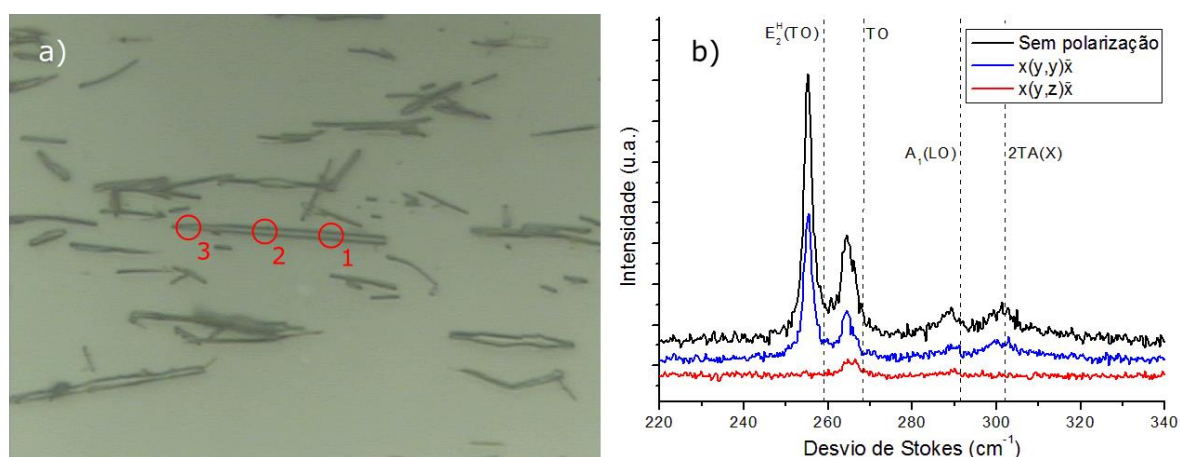


Figura 4.3 – a) Imagem de microscopia ótica dos nanofios transferidos para um substrato de Si onde estão realçadas as regiões estudadas do nanofio individual escolhido. b) Espectros medidos para as várias configurações de polarização utilizadas: perpendicular ( $x(y, y)\bar{x}$ ) e paralela ( $x(y, z)\bar{x}$ ). As linhas a tracejado representam as posições dos modos de vibração do GaAs para as duas fases cristalinas da BZ e da WZ.

A observação do pico situado a  $\sim 289 \text{ cm}^{-1}$  sugere que o mesmo pode estar relacionado com dois modos de vibração relativos às duas fases cristalinas do GaAs: o modo LO relativo à fase da BZ ( $292 \text{ cm}^{-1}$ ) e o modo  $A_1(\text{LO})$  relativo a fase da WZ ( $291 \text{ cm}^{-1}$ ). Estes dois modos de vibração são proibidos nas configurações utilizadas. Note-se que se assume que os nanofios possuem uma secção hexagonal (ver figura 2.12) e que a face perpendicular à direção do feixe incidente pertence à família de planos  $\{110\}$ . Assim, a observação experimental do modo de vibração a  $\sim 289 \text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada com uma quebra das regras de seleção. Esta relaxação das regras de seleção pode ser devida a quatro razões relacionadas com a geometria experimental: (i) o nanofio pode não estar no plano horizontal; (ii) o deficiente alinhamento do nanofio no plano horizontal; (iii) o diâmetro do laser cobre as superfícies laterais; (iv) se a face superior do nanofio não for coincidente com uma superfície  $\{110\}$  devido à presença de defeitos pode existir quebra das regras de seleção. De facto este último efeito está documentado na literatura onde o modo  $A_1(\text{LO})$  é observado para um nanofio de GaAs para o qual medições de HRTEM revelaram a presença de defeitos rotacionais (“twins”), que fazem com que a superfície no topo do nanofio seja coincidente com a família de planos  $\{111\}$ , para o qual o modo  $A_1(\text{LO})$  é permitido [27]. Por último, é de mencionar que a relaxação das regras de seleção foi também atribuída na literatura ao processo de ressonância associado à interação de Frölich [52].

Conforme a discussão efetuada na secção 2.5.2 existem dois modos de vibração que podem dar origem ao pico situado a  $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$ , o modo TO relativo ao GaAs na fase da BZ ( $269 \text{ cm}^{-1}$ ) e o modo  $E_1(\text{TO})$  relativo ao GaAs na fase da WZ ( $267 \text{ cm}^{-1}$ ). Contudo, segundo as regras de seleção, não é prevista a observação do modo de vibração  $E_1(\text{TO})$  em nenhuma das configurações utilizadas. Desta forma, o pico observado a  $\sim 265 \text{ cm}^{-1}$  deve ser fundamentalmente atribuído ao modo de vibração TO relativo ao GaAs na fase da BZ, embora não se possa excluir uma contribuição do modo de vibração  $E_1(\text{TO})$  devido à relaxação das regras de seleção, tal como anteriormente discutidas.

Por fim, o pico situado a  $\sim 255 \text{ cm}^{-1}$  possui uma energia comparável à do modo de vibração  $E_2^H(\text{TO})$  da fase cristalina da WZ e foi medido sob a configuração  $x(y, y)\bar{x}$ , não sendo observado para a configuração  $x(y, z)\bar{x}$ . Este comportamento é compatível com as regras de seleção. A observação deste modo de vibração é de extrema importância uma vez que revela a presença da fase cristalina da WZ nos nanofios estudados, o que está qualitativamente de acordo com os resultados obtidos nas medidas de DRX. Por outro lado, o facto de para todas as posições do laser ao longo do eixo dos dois nanofios revelarem a presença do modo de vibração  $E_2^H(\text{TO})$  sugere que a fase cristalina da WZ ocorre ao longo dos mesmos.

As linhas verticais na figura 4.3 representam as posições teóricas dos modos de vibração  $E_2^H(\text{TO})$ , TO,  $A_1(\text{LO})$  e  $2\text{TA}(\text{X})$ . Verifica-se facilmente que os picos relacionados previamente com os modos de vibração do GaAs apresentam um desvio para menores energias em relação aos valores presentes na literatura. Este comportamento é compatível com a existência de tensões no material. A diferença entre os parâmetros de rede de ambas as estruturas cristalinas presentes nos nanofios resulta no aparecimento de deformação de tal modo que, em regiões dominadas por uma das fases, a outra fase está sob tensão. De acordo com Zardo *et al.* [27], a observação de desvios para menores/maiores energias nos modos de Raman foi relacionado com tensão distensiva/compressiva da fase cristalina.

## 4.4 Fotoluminescência

Nesta secção são discutidas as medições de PL efetuadas nas três amostras variando a potência de excitação e a temperatura. Na figura 4.4 a) é apresentada uma sobreposição de três espectros, um para cada amostra, medidos a 5 K e utilizando uma potência de excitação de  $\sim 30 \text{ mW}$ . É de realçar que os valores da potência de excitação para cada amostra não são exatamente os mesmos devido a dificuldades em selecionar o mesmo valor de potência no laser. Apesar de ser difícil a comparação das intensidade entre amostras diferentes, os espectros obtidos em condições experimentais semelhantes mostram que para o crescimento no substrato de Si(100) (amostra C) a intensidade relativa é claramente superior à medida para ambos os substratos de GaAs, com realce para a orientação (111)B (amostra B). Para além das diferenças acima mencionadas nas intensidades relativas, as três amostras mostram transições radiativas aproximadamente nas mesmas gamas de energia: uma banda relativamente larga para baixas energias entre 1.40 e 1.45 eV, onde duas amostras apresentam inequivocamente várias transições radiativas, e uma emissão mais estreita centra a  $\sim 1.48 \text{ eV}$ .

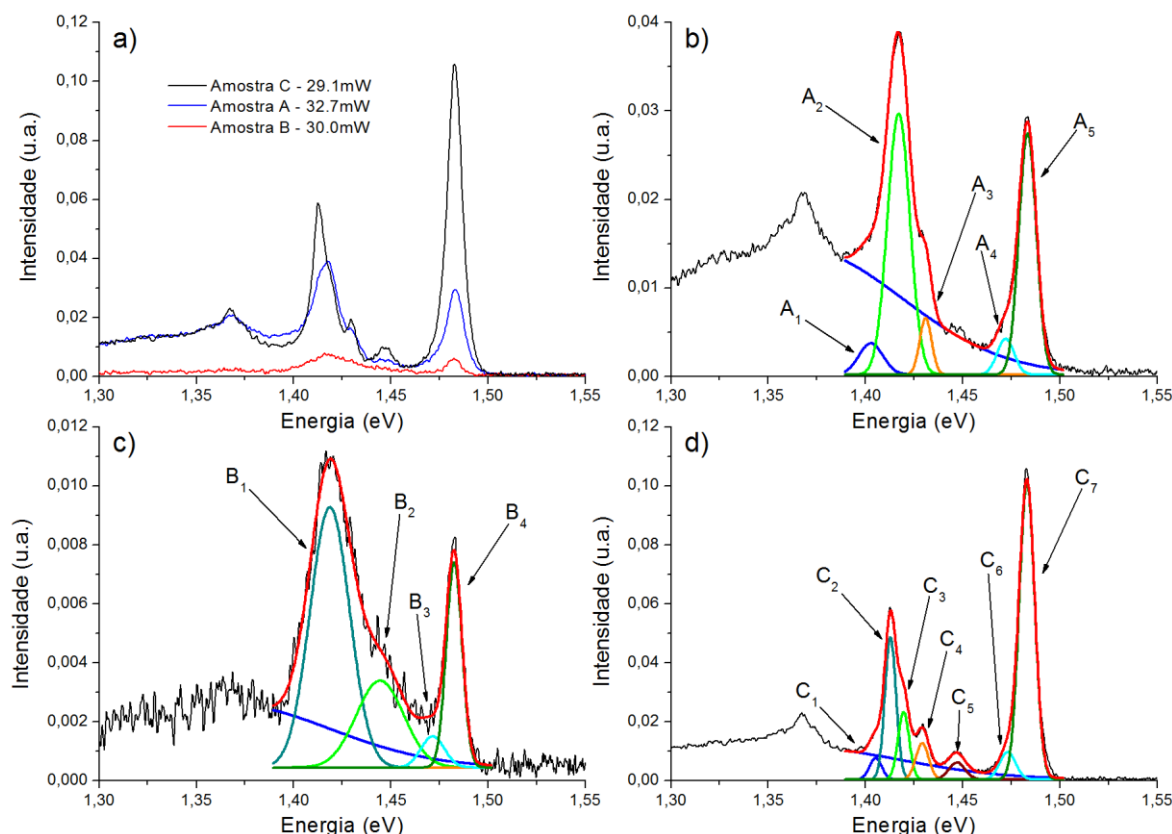


Figura 4.4 - Espectros de PL medidos a 5 K com um comprimento de onda de 514.5 nm e exemplos dos ajustes efetuados para as várias amostras. A figura a) mostra uma sobreposição de espectros obtidos para as amostras A, B e C. Os valores para a potência de excitação utilizadas estão apresentados na legenda. As figuras b), c) e d) consistem em exemplos dos ajustes efetuados com componentes Gaussianas aos espectros das amostras A, B e C, respetivamente. É de notar que os espectros são os mesmos da figura a). A identificação das componentes consideradas para cada amostra é feita em cada espectro.

De modo a efetuar um estudo mais aprofundado sobre as emissões observadas, foram ajustadas componentes Gaussianas a todos os espectros medidos para cada amostra nas dependências na potência de excitação e na temperatura. O melhor modelo para cada amostra é aquele que usa o menor número de componentes e que permite descrever todos os espectros medidos para essa amostra. Uma curva Gaussiana larga foi também adicionada para representar a linha de base do espectro. As figuras b), c) e d) da figura 4.4 representam os ajustes feitos em cada amostra, tomando como exemplo os espectros da figura a). Os ajustes foram efetuados entre  $\sim 1.38$  e  $1.50$  eV visto que para maiores energias não existe qualquer tipo de emissão e, para menores energias, está presente uma emissão bastante larga, possivelmente relacionada com defeitos profundos no material [58, 68], que necessitaria de um grande número de componentes Gaussianas para ser ajustada, dificultando assim a discussão física dessas transições radiativas. Optou-se assim por centrar o estudo nas transições radiativas para energias superiores a  $\sim 1.38$  eV. Como se pode observar, os espectros das amostras A, B e C foram ajustados com cinco, quatro e sete componentes Gaussianas, respetivamente. Na tabela 4.1 estão indicadas as energias de pico, para cada componente, observadas nos espectros apresentados nas figuras b), c) e d) da figura 4.4. Tal como foi mencionado na secção 2.7, os espectros medidos na literatura não seguem um padrão dificultando desta maneira uma comparação entre as energias de pico obtidas para cada componente Gaussiana e as emissões observadas na literatura.



Tabela 4.1 – Parâmetros que caracterizam cada componente Gaussiana considerada nos ajustes dos espectros de fotoluminescência de cada amostra.  $h\nu$  é a energia de pico identificada nos espectros da figura 4.4. Os valores de  $m$  e  $\beta$  foram estimados a partir dos ajustes aos dados experimentais com as equações 2.17 e 2.18, respectivamente.  $E_1$  e  $E_b$  representam as energias de ativação de mecanismos de desexcitação não radiativos, retiradas a partir do ajuste da equação 2.19, às intensidades relativas de cada componentes. O sombreado em algumas linhas da tabela realça possíveis associações entre componentes de diferentes amostras.

Amostra A					Amostra B					Amostra C							
#	hν (eV)	β (meV)	m	E <sub>1</sub> (meV)	E <sub>b</sub> (meV)	#	hν (eV)	β (meV)	m	E <sub>1</sub> (meV)	E <sub>b</sub> (meV)	#	hν (eV)	β (meV)	m	E <sub>1</sub> (meV)	E <sub>b</sub> (meV)
A <sub>1</sub>	1.4029 ± 0.0004	0.87 ± 0.22	0.81 ± 0.16	1.3 ± 0.5	13.4 ± 6.6	-	-	-	-	-	-	C <sub>1</sub>	1.4053 ± 0.0003	0.34 ± 0.28	0.68 ± 0.05	6.9 ± 1.6	73.9 ± 171.1
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C <sub>2</sub>	1.41289 ± 0.00005	0.24 ± 0.05	0.83 ± 0.02	3.5 ± 0.2	31.7 ± 2.5
A <sub>2</sub>	1.41711 ± 0.00004	0.43 ± 0.03	0.75 ± 0.05	2.8 ± 0.2	19.0 ± 1.2	B <sub>1</sub>	1.4192 ± 0.0001	0.73 ± 1.1	0.50 ± 0.03	4.0 ± 0.3	24.3 ± 3.3	C <sub>3</sub>	1.4196 ± 0.0001	-0.009 ± 0.062	0.88 ± 0.02	2.5 ± 0.3	24.5 ± 2.6
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C <sub>4</sub>	1.4292 ± 0.0001	-0.06 ± 0.45	1.00 ± 0.04	3.4 ± 3.0	29.1 ± 4.6
-	-	-	-	-	-	B <sub>2</sub>	1.4466 ± 0.0004	-0.74 ± 0.13	0.57 ± 0.05	4.4 ± 0.9	15.0 ± 6.6	C <sub>5</sub>	1.4471 ± 0.0003	0.46 ± 0.10	0.46 ± 0.06	3.9 ± 0.6	35.0 ± 13.9
A <sub>4</sub>	1.4721 ± 0.0004	0.23 ± 0.06	0.57 ± 0.04	6.8 ± 1.0	-	B <sub>3</sub>	1.4720 ± 0.0010	0.50 ± 0.18	0.7 ± 0.06	8.6 ± 2.1	-	C <sub>6</sub>	1.4732 ± 0.0003	0	0.51 ± 0.05	0.8 ± 2.1	15.2 ± 2.7
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C <sub>7</sub>	1.48308 ± 0.00002	0.36 ± 0.27	0.53 ± 0.04	2.9 ± 0.3	19.0 ± 1.1
A <sub>5</sub>	1.48341 ± 0.00006	0.34 ± 0.01	0.47 ± 0.02	2.9 ± 0.3	12.8 ± 0.8	B <sub>4</sub>	1.48257 ± 0.00006	0.21 ± 0.04	0.54 ± 0.03	2.5 ± 0.7	14.5 ± 1.9						

#### 4.4.1 Dependência na potência de excitação

Na figura 4.5 apresenta-se a dependência na potência de excitação da fotoluminescência efetuada para cada amostra. A gama de variação da potência foi entre 0.24 e 60.1 mW para a amostra A, 3.1 e 118.0 mW para a amostra B e 0.10 e 32.0 mW para a amostra C. O facto de a gama de potência para as três amostras não ser a mesma deve-se à ocorrência de saturação no detetor para as amostras A e C em valores da potência inferiores ao máximo utilizado na amostra B. Todas as medições foram efetuadas à temperatura de 5 K. Com o aumento da potência de excitação observa-se, para a amostra A, o surgimento gradual da emissão situada entre 1.40 e 1.45 eV, enquanto que a emissão estreita presente a  $\sim 1.48$  eV é sempre observada, mesmo para baixos valores de potência de excitação. No caso da amostra B, ambas as emissões principais mencionadas mantêm aproximadamente um equilíbrio da intensidade relativa durante toda a variação. Por último, a amostra C exibe um comportamento semelhante ao da amostra A na medida em que a emissão entre 1.40 e 1.45 eV surge também gradualmente com o aumento da potência de excitação mas nunca adota um comportamento dominante em relação à emissão situada a  $\sim 1.48$  eV.

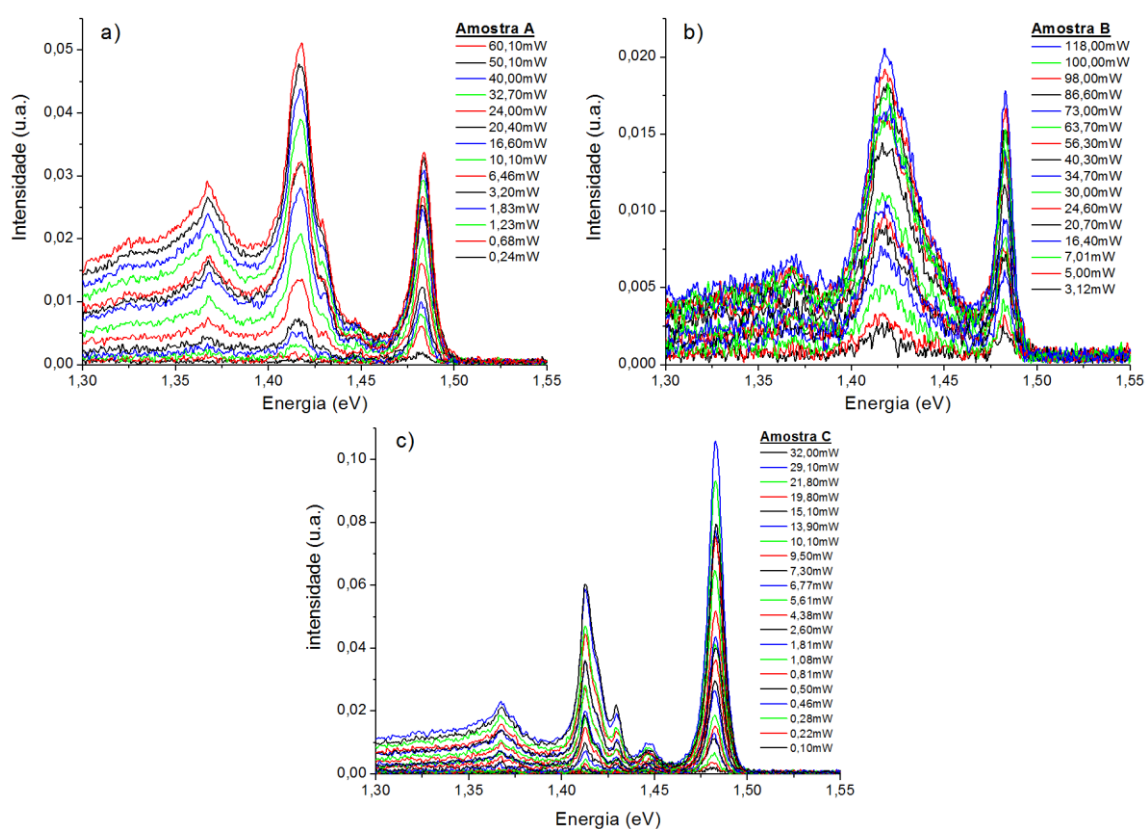


Figura 4.5 - Sobreposição de espectros de fotoluminescência, medidos a 5 K, obtidos para a dependência na potência de excitação das amostras: a) A; b) B; c) C.

A figura 4.6 descreve, para cada amostra, a dependência na potência de excitação da intensidade, energia de pico e FWHM de cada componente Gaussiana para cada amostra. As figuras a), b) e c) correspondem à dependência para a intensidade relativa das componentes. Os pontos seguem um comportamento linear descrito pela equação 2.17. É de notar que os quatro pontos para potências de excitação mais elevadas na amostra A (figura 4.6 a)) não são ajustados devido a possuírem claramente um declive diferente dos restantes pontos, possivelmente devido a saturação dos níveis de energia que dão origem a essas transições radiativas. As figuras d), e) e f) por sua vez correspondem à dependência da energia de pico de cada componente. Os pontos experimentais foram ajustados com a equação 2.18 de forma a permitir parametrizar o desvio de energia de pico em função da potência de excitação. Os valores obtidos tanto para o parâmetro  $m$  como para o parâmetro  $\beta$  estão presentes na tabela 4.1. Por fim, As figuras g), h) e i) representam a FWHM de cada componente. A evolução deste parâmetro com a potência de excitação mostra um comportamento suave, o que suporta a viabilidade dos ajustes.



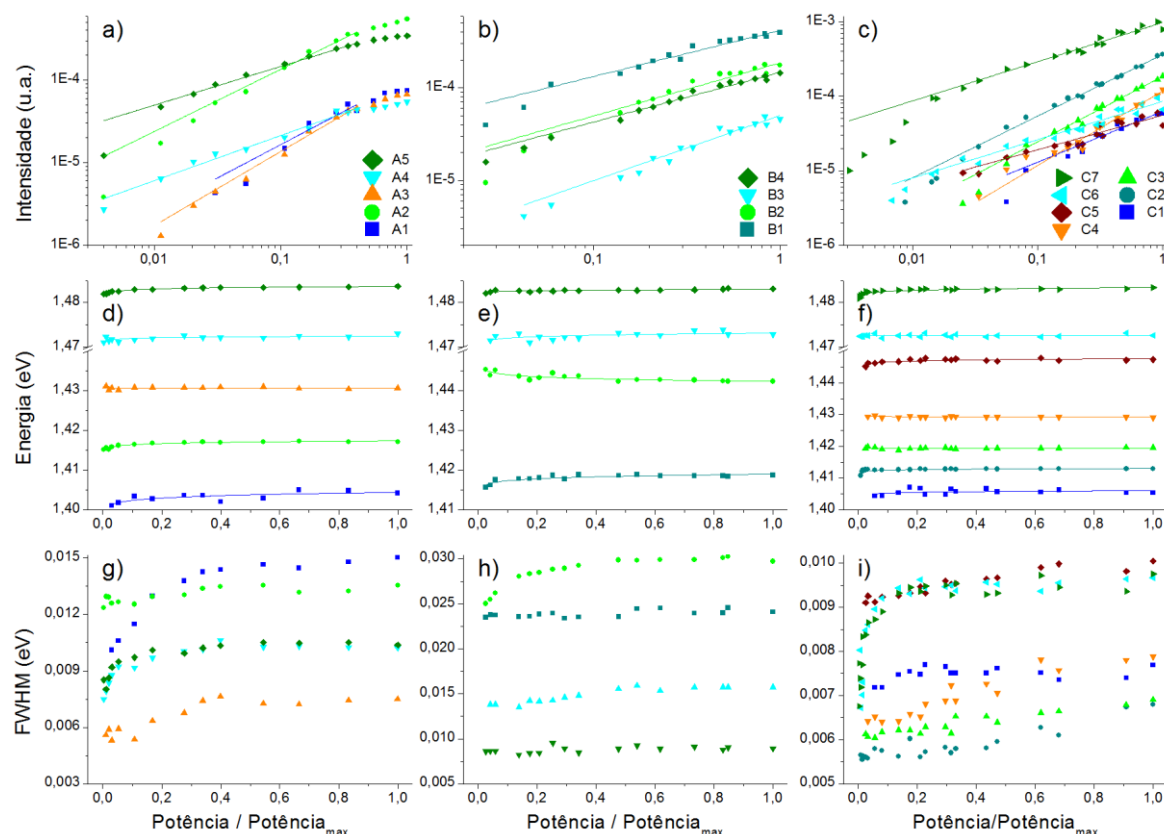


Figura 4.6 – Dependência na potência de excitação dos parâmetros que caracterizam os vários componentes ajustados aos espectros de fotoluminescência, para a amostra A (gráficos a), d) e g)), amostra B (gráficos b), e) e h)) e amostra C (gráficos c), f) e i)). A primeira linha de figuras apresenta a dependência da intensidade relativa das componentes Gaussianas, parametrizada com a equação 2.17. A segunda linha corresponde à dependência da energia de pico de cada componente. As curvas representam o ajuste da equação 2.18 aos pontos experimentais. Por fim, a terceira linha apresenta a dependência da FWHM de cada componente na potência de excitação.

#### 4.4.2 Dependência na temperatura

Nesta subsecção apresentam-se os resultados obtidos para a dependência na temperatura da fotoluminescência medida para as três amostras. O valor da potência de excitação foi de 60 mW para a amostra A, 100 mW para a amostra B e 29.7 mW para a amostra C. Estes valores não são iguais uma vez que foi necessário estabelecer um compromisso entre a razão sinal/ruído do espectro medido e a possibilidade de saturação do detetor. Na figura 4.7 apresenta-se, para cada amostra, a sobreposição de espectros referente a essa variação. Com o aumento da temperatura observa-se um comportamento idêntico para as três amostras: a emissão estreita localizada a  $\sim 1.48$  eV extingue-se a  $\sim 40$  K, enquanto que a emissão mais larga entre 1.40 e 1.45 eV extingue-se para temperaturas superiores a 60 K.

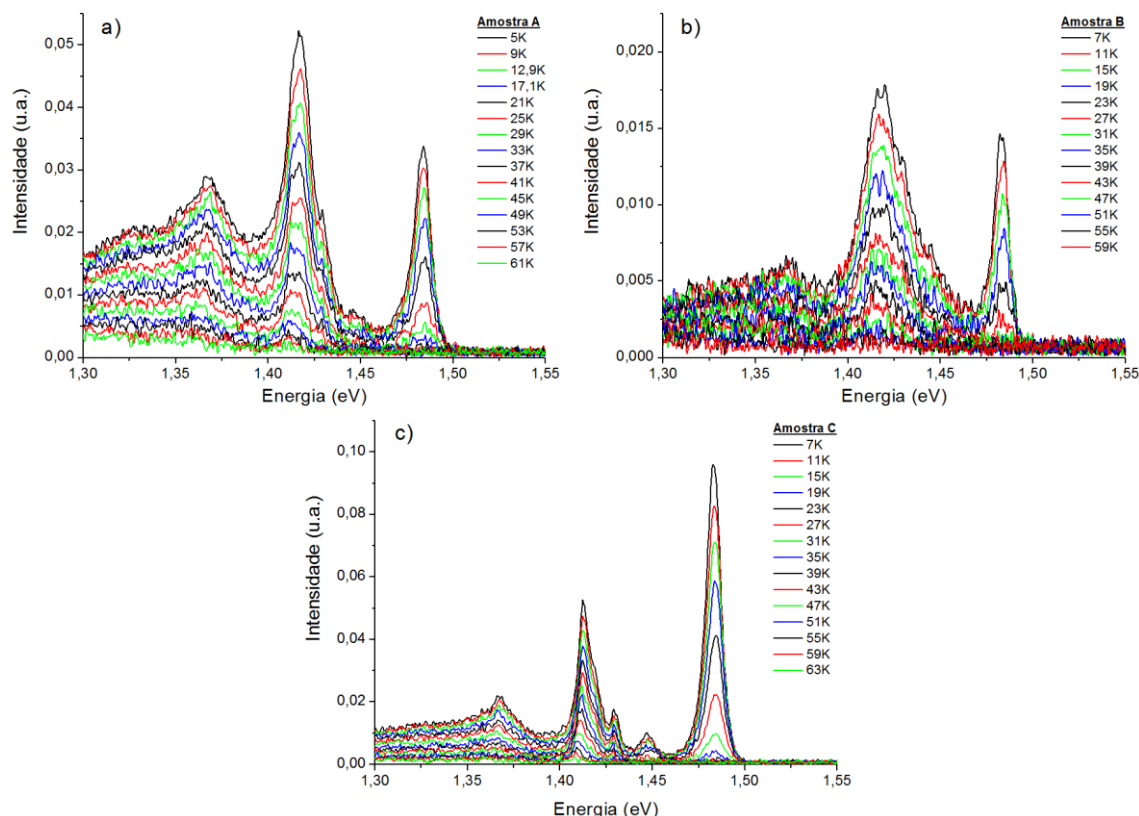


Figura 4.7 – Sobreposição de espectros de fotoluminescência obtidos para a dependência na temperatura para a: a) amostra A; b) amostra B; c) amostra C. Os valores de potência de excitação foram de 60, 100 e 29.7 mW para as amostras A, B e C, respetivamente.

A figura 4.8 representa, à semelhança da figura 4.6 e com a mesma disposição de figuras, a variação dos vários parâmetros das componentes Gaussianas obtidas nos ajustes efetuados. Desta maneira, as figuras a), b) e c) são referentes à variação da intensidade relativa dos espectros em função do inverso da temperatura. Para as amostras A e B, existe uma extinção acentuada da intensidade relativa de todas as componentes para temperaturas a partir de  $\sim 20$  K. Por outro lado, o mesmo efeito observa-se na amostra C para temperaturas superiores a 30 K nas componentes  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  e  $C_4$  e a  $\sim 20$  K para as restantes componentes. Os pontos experimentais foram ajustados com a equação 2.19 estando os valores obtidos para as energias de ativação dos canais de desexcitação não radiativos na tabela 4.1. Nas figuras d), e) e f) apresenta-se a dependência da energia de pico das componentes Gaussianas na temperatura e os respetivos ajustes com a equação 2.25. Esta equação foi escolhida devido ao facto de fornecer uma maior precisão da descrição de pontos experimentais obtidos para GaAs volúmico para baixas temperaturas, enquanto que a equação 2.26 fornece melhores ajustes para temperaturas mais altas [63]. Os resultados destes ajustes serão discutidos na secção 4.4.3. Em cada uma destas figuras está também representada a dependência na temperatura do  $E_g^{BZ}$ , obtida pela implementação na equação 2.25 dos parâmetros do GaAs volúmico presentes na literatura [63]. As figuras g), h) e i) apresentam a dependência na temperatura da FWHM de cada componente Gaussiana. À semelhança dos resultados obtidos para a dependência na potência de excitação, a FWHM de todas as componentes Gaussianas não apresenta variações significativas entre temperaturas sucessivas.

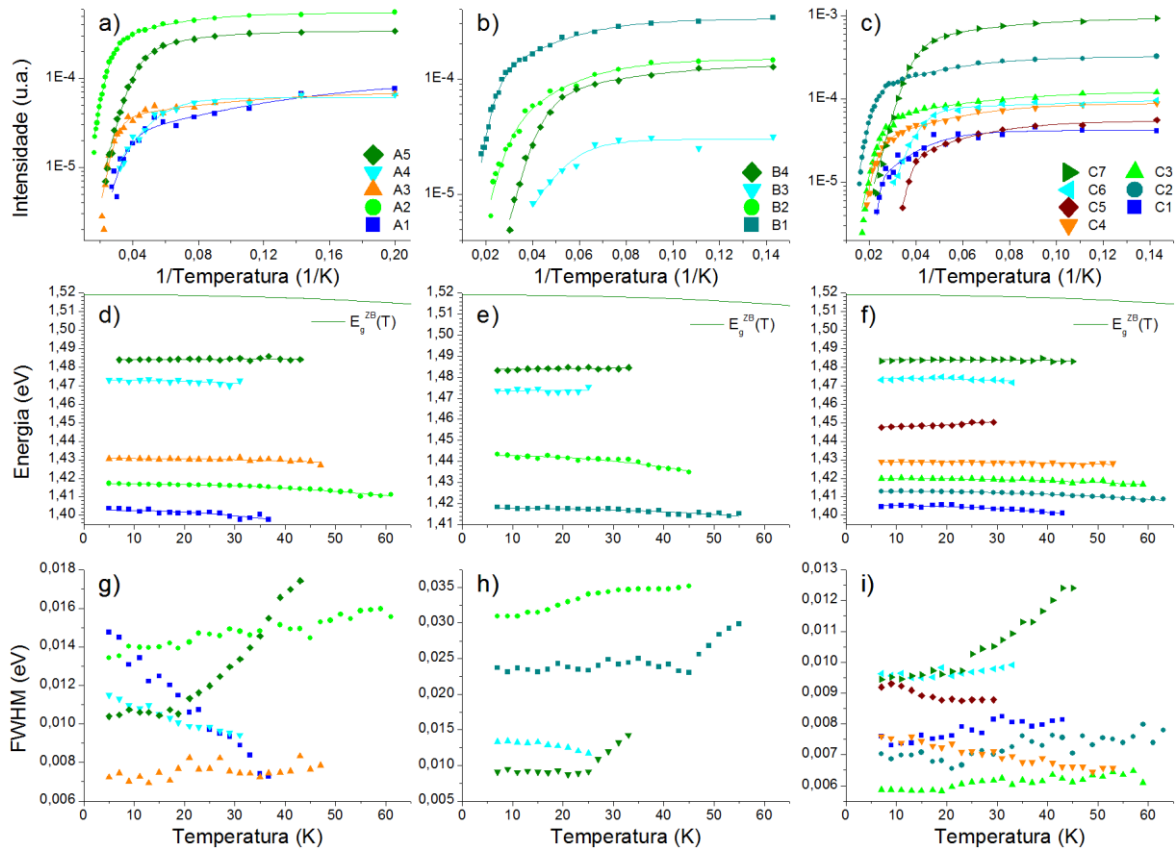


Figura 4.8 – Dependência na temperatura dos parâmetros que caracterizam as varias componentes ajustadas aos espectros de fotoluminescência para a amostra A (gráficos a), d) e g)), amostra B (gráficos b), e) e h)) e amostra C (gráficos c), f) e i)). A primeira linha de figuras representa a dependência da intensidade relativa, correspondendo as curvas ao ajuste da equação 2.19 aos pontos experimentais. A segunda linha corresponde à dependência da energia de pico de cada componente sendo que as curvas representam os ajustes efetuados aos pontos experimentais com a equação 2.25. É de notar que a curva a preto representa a evolução do  $E_g^{B2}$  com o aumento da temperatura. A terceira linha representa a dependência da FWHM de cada componente na temperatura.

#### 4.4.3 Discussão dos mecanismos de recombinação

Como se pode observar na figura 4.4, as emissões dominantes de cada uma possuem aproximadamente as mesmas energias. Assim, a organização da tabela 4.1 explora esta evidência experimental. Como exemplo desta proximidade entre energias de fóton de componentes Gaussianas em diferentes amostras refere-se os conjuntos  $\{A_2, B_1, C_3\}$  e  $\{A_5, B_4, C_7\}$ . As energias obtidas para determinadas componentes mostram então a necessidade de comparação dos valores obtidos para os vários parâmetros apresentados na tabela 4.1, por forma a avaliar as eventuais semelhanças entre essas transições radiativas. Assim, as componentes  $A_5$ ,  $B_4$  e  $C_7$  possuem valores de  $m$  e  $\beta$  bastante próximos, enquanto as componentes  $A_1$  e  $C_1$  possuem valores de  $m$  relativamente próximos, embora os valores de  $\beta$  estejam suficientemente afastados, mesmo considerando os erros elevados que foram estimados para esse parâmetro. O mesmo ocorre simultaneamente para a componente  $C_3$ , quando comparada com as componentes  $\{A_2, B_1\}$ , e para as componentes  $\{B_2, C_5\}$  e  $\{A_4, B_3, C_6\}$ . Por último, as componentes  $A_2$  e  $B_1$  apresentam valores de  $m$  e  $\beta$  relativamente próximos.

Como se pode observar na figura 4.4, e tal como foi referido anteriormente, para condições de medição semelhantes, a razão sinal/ruído é claramente inferior para a amostra B o que sugere que a concentração de defeitos não radiativos seja superior ao verificado nas outras duas amostras. Existindo maior concentração de defeitos não radiativos, a intensidade medida é menor para um determinado valor de potência de excitação, visto que uma menor fração de portadores é capturada pelos defeitos radiativos.

Em relação aos valores obtidos para as energias de ativação de mecanismos de desexcitação não radiativos, o melhor ajuste aos pontos experimentais engloba um nível discreto e uma banda para todas as componentes com a exceção de  $A_4$  e  $B_3$ , para as quais o melhor modelo envolve apenas um nível discreto.

Para os mecanismos de desexcitação que envolvem um nível discreto, os valores de  $E_1$  são de poucos meV para todas as amostras. Estes valores são comparáveis aos obtidos na literatura [58]. Para o canal de desexcitação que envolve uma banda, as energias de ativação para as componentes da amostra A estão contidas na gama ~13-19 meV, enquanto que para a amostra B, estas situam-se na gama ~14-24 meV. Para as componentes da amostra C, que para baixas temperaturas aparenta ter uma intensidade relativa maior (figura 4.4), os valores da energia de ativação situam-se entre ~15 e 32 meV, sendo por isso próximos dos valores obtidos para as outras duas amostras. No entanto, para as componentes que apresentam menor intensidade relativa,  $C_1$  e  $C_5$ , os valores de  $E_b$  são superiores aos das restantes componentes na mesma amostra, possuindo porém erros associados consideravelmente elevados. Estes valores de erros podem ser entendidos com base no número reduzido de pontos na região de temperaturas na qual ocorre a extinção da fotoluminescência e por alguma flutuação destes pontos experimentais.

Ambos os valores de energias de ativação  $E_1$  e  $E_b$  vêm reforçar a ligação entre as diferentes componentes das três amostras que foram discutidas anteriormente. Este é o caso das componentes  $\{A_2, B_1, C_3\}$  e  $\{A_5, B_4, C_7\}$ . Para as componentes  $\{A_3, C_4\}$ , os valores de  $E_1$  e  $E_b$  são ambos superiores para  $C_4$  embora, tendo em conta os erros associados, a separação entre valores seja pequena. Para as componentes  $\{B_2, C_5\}$ , os valores de  $E_1$  são próximos e os de  $E_b$  um pouco diferentes embora, considerando novamente os erros associados, também estes valores  $E_b$  são comparáveis. Por último, para as componentes  $\{A_4, B_3, C_6\}$  os modelos considerados variam: um canal de desexcitação envolvendo um nível discreto para as componentes  $A_4$  e  $B_3$ , e dois canais (nível discreto e banda) para a componente  $C_6$ . Assim, este comportamento não sugere a ligação entre estas componentes, apesar de entre  $A_4$  e  $B_3$  isso se poder verificar uma vez que os valores da energia  $E_1$  são bastante próximos. É de notar que os parâmetros  $m$  e  $\beta$  estimados para as componentes  $A_4$  e  $B_3$  não estão demasiadamente afastados quando se tem em conta os erros obtidos.

Analisando então globalmente o comportamento para as dependências na potência de excitação e na temperatura, surgem fortes indícios de que certas transições radiativas possam ser as mesmas nas três amostras. Os valores obtidos para todos os parâmetros das componentes  $A_5$ ,  $B_4$  e  $C_7$  são suficientemente próximos para que essas componentes descrevam a mesma recombinação radiativa. O mesmo comportamento se verifica para as componentes  $\{A_3, C_4\}$  e  $\{A_4, B_3\}$ . No caso das componentes  $A_2$  e  $B_1$  é também possível que se trate da mesma transição, embora não seja tão evidente como nos casos anteriores. Uma possível associação destas duas transições (particularmente a componente  $A_2$ ) com a componente  $C_3$  não é de excluir apesar da diferença entre os valores de  $\beta$ . No que respeita às componentes  $\{B_2, C_5\}$  as diferenças nos parâmetros  $E_b$  e  $\beta$  não sugerem que se trate da mesma transição radiativa. Como foi mencionado existem valores de parâmetros isolados que se revelam próximos em amostras diferentes, contudo estas associações poderão não ser suficientes para sugerir que se trate de transições com a mesma natureza. Estas possíveis associações entre transições radiativas estão realçadas pelos diferentes tipos de sombreado na Tabela 4.1.

Na literatura [28, 58, 66], existem estudos efetuados em nanofios de GaAs para os quais as emissões observadas em PL foram atribuídas a transições de tipo-II. Uma das verificações possíveis é o estudo do comportamento da energia de pico em função da raiz cúbica da potência de excitação. A evolução linear desta dependência é compatível com as transições em questão, tal como foi observado não só para nanofios de GaAs [58] como também para outros materiais [80, 81]. Como se pode observar na figura 4.9, todas as componentes das três amostras adotam um comportamento linear neste tipo de dependência, o que sugere que as transições observadas sejam de tipo-II. Relativamente ao parâmetro  $m$ , observa-se que todos os valores estimados são menores que a unidade, o que está de acordo com a literatura para este tipo de transições radiativas. No trabalho de Schmidt *et al* [55], foram estudados semicondutores volúmicos tendo sido relacionados os valores de  $m < 1$  com transições envolvendo defeitos. No contexto da possibilidade de ocorrência de politipismo nos nanofios de GaAs, os valores de  $m < 1$  podem ser relacionados com um certo grau de localização dos portadores de carga, o que é compatível com transições de tipo-II.

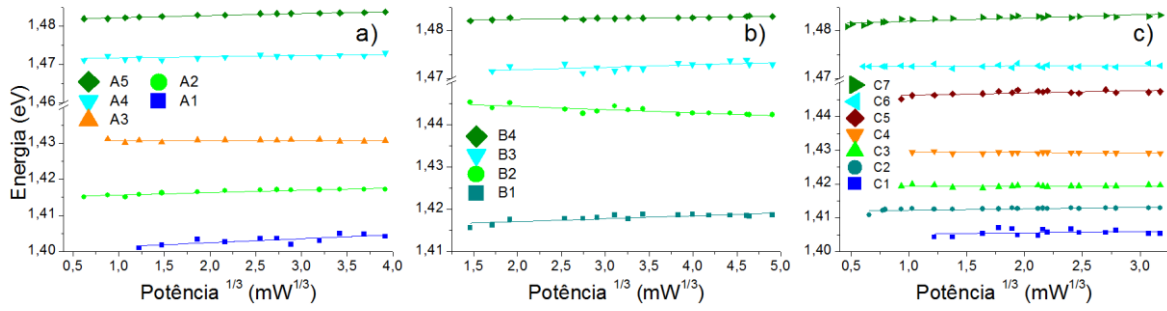


Figura 4.9 – Energia em função da raiz cúbica da potência de excitação de cada componente Gaussiana de ajuste para cada amostra. Cada conjunto de pontos foi parametrizado com um ajuste linear.

Na figura 4.10 apresenta-se um diagrama de níveis de energia eletrônicos que é proposto para descrever as transições radiativas observadas neste trabalho. Devido ao elevado número de transições de tipo-II possíveis neste tipo de perfil energético, optou-se por apenas representar alguns das mais prováveis. Estas estão representadas no diagrama pela sua possível energia de transição ( $h\nu_i$ ). As transições rotuladas por um ponto de interrogação representam recombinâncias envolvendo defeitos radiativos (DR) localizados no hiato e para as quais não existe uma clara evidência experimental. Como já foi mencionado, a presença das fases cristalinas da BZ e da WZ em nanofios de GaAs leva à formação de uma heteroestrutura de tipo-II na qual existe um desnivelamento energético da BC e da BV na interface entre as duas fases. Assim, neste diagrama são apresentados segmentos de ambas das fases, e com diferentes larguras, ao longo da direção de crescimento do nanofio. As linhas a azul/vermelho representam os níveis de energia que os elétrons/buracos ocupam na fase da BZ/WZ após a excitação. É de notar que as linhas tracejadas encontram-se em segmentos mais finos de cada fase. Como já foi mencionado, se estes segmentos forem suficientemente finos existirá confinamento quântico dos níveis de energia, ou seja, a energia dos estados nos quais os portadores de carga se encontram aumenta. Desta maneira, as linhas contínuas representam níveis de energia não confinados, enquanto as linhas a tracejado representam níveis de energia resultantes do confinamento quântico. Por sua vez, as energias  $E_b$  (isto é,  $E_b'$  ou  $E_b''$  na figura 4.10) e  $E_1$  representam a nossa interpretação, neste contexto, das energias referentes aos mecanismos de desexcitação envolvendo uma banda e um nível de energia não radiativo (DNR), respetivamente.

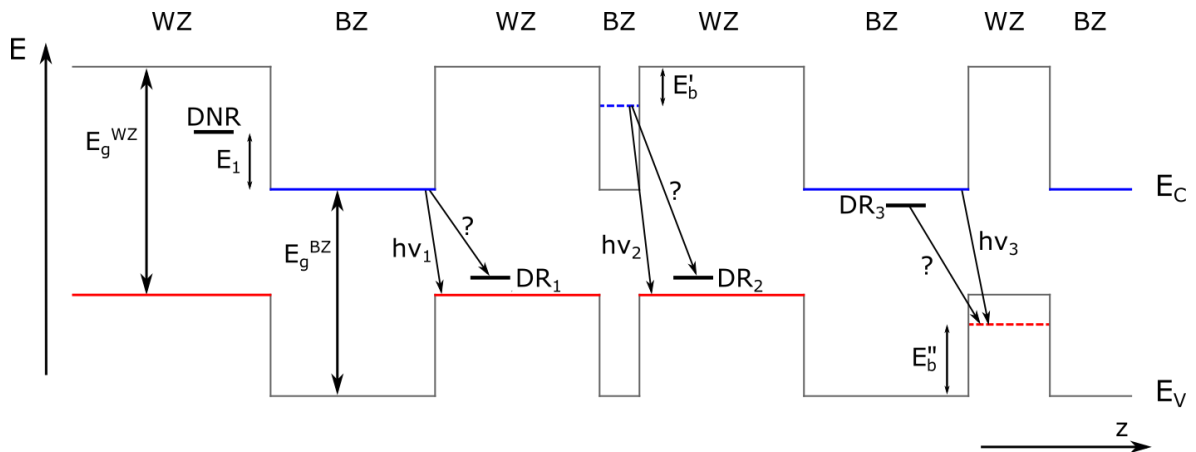


Figura 4.10 – Diagrama de níveis de energia proposto para descrever as transições radiativas observadas. A direção  $z$  corresponde à direção de crescimento do nanofio.  $E_c$  e  $E_v$  representam a energia da BC e da BV, respetivamente. As linhas a azul/vermelho representam os níveis nos quais os portadores de carga estão localizados nos segmentos de BZ/WZ, após a excitação.  $E_b$  e  $E_1$  são as energias de ativação dos mecanismos de desexcitação não radiativos que envolvem uma banda e um nível não radiativo (DNR), respetivamente. As setas  $h\nu_i$  representam transições radiativas envolvendo níveis de energia em ambas as fases cristalinas. Por sua vez, as setas rotuladas por um ponto de interrogação representam possíveis transições radiativas envolvendo um defeito radiativo.

Se os portadores de carga estiverem localizados em segmentos suficientemente largos para que não exista confinamento, estes irão recombinar emitindo um fóton de energia  $h\nu_1$ . Por sua vez, se um eletrão for excitado para um estado confinado num segmento de BZ fino, a recombinação com um buraco presente num segmento de WZ dará origem a um fóton de energia  $h\nu_2$ . Por outro lado, se um eletrão presente num segmento largo de BZ recombinar com um buraco localizado num segmento fino de WZ, resultará a emissão de um fóton de energia  $h\nu_3$ . Note-se que o segmento de BZ que dá origem à transição  $h\nu_2$  é mais fino que o segmento de WZ que dá origem à transição  $h\nu_3$ , pelo que  $h\nu_2 > h\nu_3$ . É ainda de mencionar a possibilidade de as transições observadas estarem relacionadas com defeitos dadores ou aceitadores: eletrões localizados nos segmentos de BZ recombinam com defeitos aceitadores ou eletrões localizados em defeitos dadores recombinem com buracos localizados em segmentos de WZ. Contudo, não existem evidências claras que sugiram que este seja o caso das transições observadas e, por isso, este tipo de recombinações estão representadas na figura 4.10 por pontos de interrogação.

Como se pode observar pela segunda linha de figuras da figura 4.6 não existem desvios de energia consideráveis com a variação na potência de excitação. Este comportamento foi observado por Yu [57] para recombinações entre portadores livres e/ou portadores ligados a defeitos. De facto, todos os valores de  $\beta$  obtidos estão na ordem de décimas de meV. Estes valores são compatíveis com a recombinação radiativa de portadores de carga envolvendo algum grau de localização como é o caso das transições de tipo-II, o que está em concordância com os resultados mencionados acima para a dependência da intensidade na potência de excitação (ver valores de  $m$  na tabela 4.1). Tanto quanto sabemos, na literatura o valor negativo para este parâmetro na componente  $B_2$  não é comum, mas poderá ser explicado por dificuldades durante o processo de ajuste devido à menor razão sinal/ruído da amostra B. É de notar também que a componente  $B_2$  não está claramente separada da componente  $B_1$  (ver figura 4.4) pelo que a incerteza na posição de  $B_2$  deve ser assumida como sendo superior ao erro resultante do processo de ajuste, presente na tabela 4.1. Assim, não atribuímos significado físico ao valor estimado para a componente  $B_2$ .

Como já foi mencionado, com o aumento da temperatura observa-se a extinção da luminescência. Este comportamento pode ser compreendido considerando a ativação térmica de canais de desexcitação não radiativos. Com o aumento da temperatura os portadores de carga são libertados, individualmente ou na forma de um excíton [58, 60]. Do ponto de vista de transições de tipo-II, este mecanismo de desexcitação pode consistir na libertação de portadores de carga confinados na heteroestrutura criada pela junção das duas fases cristalinas para um nível não confinado: por exemplo, a libertação de um eletrão confinado num segmento de BZ para a banda de condução num segmento de WZ [58].

Os resultados extraídos do ajuste da equação 2.25 aos pontos experimentais relativos à dependência da energia de pico na temperatura estão apresentados na tabela 4.2. Antes de mais, deve ser referido que o desvio da energia de pico para menores energias é pequeno e que existe alguma dispersão nos pontos experimentais. Assim, o ajuste das equações que descrevem a dependência na temperatura da energia de hiato aos pontos experimentais não é fácil pelo que se optou por fixar os parâmetros  $\theta$  e  $p$  em 225.6 e 2.513, respetivamente. Estes valores correspondem aos obtidos na literatura para o GaAs volúmico, isto é, na fase BZ [63]. Devido à dificuldade de crescimento do GaAs na fase da WZ, estes parâmetros não são conhecidos para esta fase. Como já foi mencionado na secção 2.6.2,  $\theta$  representa a temperatura de fonão.  $p$  por sua vez é um parâmetro empírico. O parâmetro  $\alpha$  dita o declive da diminuição da energia de hiato com a temperatura para valores desta próxima da temperatura de Debye. No nosso caso, o parâmetro  $E(0)$ , corresponde ao valor da energia em causa a 0 K. Deste modo, como todos os valores estimados deste parâmetro para cada componente são bastante próximos das energias de pico obtidas para 5 K (ver tabela 4.1), estes não são apresentados. Por último, convém referir que o facto de o valor máximo da gama de temperaturas investigadas ser muito inferior à temperatura de Debye para o GaAs na fase da BZ ( $\sim 360$  K), leva a que os valores estimados para o parâmetro  $\alpha$  não sejam fidedignos [82].

Na realidade, com o aumento da temperatura quase todas as componentes se deslocam para menores energias, com a exceção das componentes  $A_5$ ,  $B_3$ ,  $B_4$  e  $C_5$ . Globalmente, os valores estimados para  $\alpha$  variam entre 0.1 e 1.9 meV K<sup>-1</sup>, pelo que flutuam em torno do valor reportado na literatura para o GaAs volúmico utilizando a equação 2.25 (0.4047 meV K<sup>-1</sup>) [63]. É de notar que os erros experimentais são relativamente elevados em resultado da oscilação dos pontos experimentais. Por outro lado, há que referir que a gama de temperaturas estudada é pequena e os valores mais elevados estão bastante afastados da temperatura de Debye. Assim, é de esperar que a estimativa de  $\alpha$  não seja muito rigorosa. Desta forma, os nossos resultados não confirmam o comportamento observado anteriormente de que o deslocamento para menores energias

das transições radiativas nos nanofios de GaAs com politipismo segue o comportamento da energia de hiato do GaAs na fase BZ.

As componentes A<sub>5</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> exibem, ao contrário das restantes componentes, um desvio para energias mais elevadas, caracterizado por valores de  $\alpha$  negativos. Na literatura existem relatos deste tipo de comportamento para vários semicondutores tais como AgGaSe<sub>2</sub> [83-85] e AgGaTe<sub>2</sub> [86, 87]. Contudo, face aos erros inerentes aos ajustes efetuados a cada espectro estes ligeiros deslocamentos para maiores energias não têm significado físico.

Tabela 4.2 - Valores do parâmetro  $\alpha$  obtidos no ajuste, com a equação 2.25, aos pontos experimentais obtidos da dependência da energia de pico de cada componente na temperatura. As linhas da tabela estão organizadas pelo mesmo método utilizado na tabela 4.1

Amostra A		Amostra B		Amostra C	
#	$\alpha$ (meV K <sup>-1</sup> )	#	$\alpha$ (meV K <sup>-1</sup> )	#	$\alpha$ (meV K <sup>-1</sup> )
A <sub>1</sub>	1,9 ± 0,3	-	-	C <sub>1</sub>	1,15 ± 0,08
-	-	-	-	C <sub>2</sub>	0,51 ± 0,01
A <sub>2</sub>	0,73 ± 0,03	B <sub>1</sub>	0,54 ± 0,06	C <sub>3</sub>	0,41 ± 0,03
A <sub>3</sub>	0,41 ± 0,08	-	-	C <sub>4</sub>	0,23 ± 0,03
-	-	B <sub>2</sub>	1,7 ± 0,1	C <sub>5</sub>	-2,0 ± 0,2
A <sub>4</sub>	1,1 ± 0,4	B <sub>3</sub>	-0,36 ± 0,91	C <sub>6</sub>	0,8 ± 0,3
A <sub>5</sub>	-0,08 ± 0,1	B <sub>4</sub>	-0,39 ± 0,17	C <sub>7</sub>	0,12 ± 0,08

De todos os resultados obtidos por PL descritos anteriormente, é apenas possível identificar duas diferenças relativamente ao efeito dos diferentes substratos nas recombinações radiativas observadas: (i) para o substrato de GaAs(111)B observa-se uma baixa razão sinal/ruído que pode ter origem numa maior densidade de defeitos não radiativos. Em alternativa, este comportamento pode significar que a densidade linear de interfaces (BZ/WZ) seja menor no crescimento neste tipo de substrato. Esta hipótese está de acordo com uma estimativa desta natureza feita anteriormente [58]; (ii) no substrato de Si(100) identifica-se um número superior de transições radiativas comparativamente a ambos os substratos de GaAs, o que pode ser atribuído a diferentes larguras dos segmentos de ambas as fases cristalinas.

Em relação à dopagem dos nanofios com Si, existem relatos na literatura de transições que envolvem defeitos aceitadores de Si em GaAs volúmico [13]. De facto, a transição entre a banda de condução e um defeito aceitador de Si possui uma energia de 1.485 eV. Por outro lado, a recombinação entre um eletrão ligado a um defeito dador neutro e um defeito aceitador de Si tem energia de 1.482 eV [13]. Gas *et al* [69] associaram o envolvimento de defeitos de Si à observação de emissões com energias semelhantes em nanofios de GaAs dopados com Mn. Como já foi mencionado anteriormente, as transições radiativas de tipo-II observadas no presente trabalho podem ter origem em defeitos relacionados com a dopagem. Contudo, as medições de PL efetuadas não revelaram qualquer evidência de recombinações que envolvam qualquer tipo de defeito. No entanto é de notar que a presença deste tipo de transições não pode ser completamente ignorado visto que as mesmas podem estar sobrepostas pelas transições radiativas observadas.





## 5 Conclusões e Trabalho Futuro

Neste trabalho foram estudados nanofios de GaAs dopados com Si e crescidos por em substratos de GaAs (100), GaAs (111)B e Si(100), por epitaxia de feixe molecular utilizando nanopartículas de Au como catalisadores. Os nanofios foram caracterizados estruturalmente por microscopia eletrônica de varrimento, difração de raios-X e espectroscopia de Raman. Por sua vez, os mecanismos de recombinação radiativos e não radiativos nos nanofios foram estudados por fotoluminescência.

O estudo da topografia efetuado por microscopia eletrônica de varrimento revelou aglomerados de nanofios, que para o caso do crescimento no substrato de GaAs(100) apresentam direções de crescimento particulares. Por sua vez, imagens de secção transversal confirmam o comportamento anterior, mostrando um ângulo de aproximadamente 35° com a superfície do substrato e revelam que, para o crescimento em GaAs(111)B, os nanofios possuem uma orientação preferencialmente vertical. Estas imagens revelam também a existência de uma camada de GaAs por baixo dos nanofios.

As medidas obtidas por difração de raios-X em ângulo rasante revelaram a presença das fases cristalinas da blenda de zinco e da wurtzite do GaAs sem ter sido feita uma estimativa das respectivas frações. Os parâmetros de rede da wurtzite foram estimados estando em concordância com valores teóricos. A presença da fase da wurtzite foi confirmada por espectroscopia de Raman.

A caracterização ótica dos nanofios foi efetuada por fotoluminescência. Com este intuito variou-se a potência de excitação e a temperatura da amostra. Foram observadas transições radiativas relativamente estreitas, com uma largura a meia altura até poucas dezenas de meV, com energias inferiores à energia de hiato do GaAs na fase da blenda de zinco. Em relação ao efeito do substrato na PL observada para as três amostras, observa-se que a razão sinal/ruído observada para o crescimento em GaAs(111)B é claramente inferior à observada para o crescimento nos outros substratos, o que pode ser atribuído a uma maior densidade de defeitos não radiativos ou a uma menor densidade linear de interfaces entre as duas fases cristalinas. Por outro lado, os nanofios crescidos sobre o substrato de Si(100) apresentam um maior número de transições radiativas, o que pode estar relacionado com a existência de uma elevada dispersão de larguras dos segmentos. A dependência na potência de excitação das transições radiativas nas três amostras revela que as recombinações radiativas são do tipo-II. A conjugação deste resultado com as medidas estruturais sugerem que o alinhamento de bandas de energia ao longo do eixo dos nanofios seja do tipo-II. Assim, as transições observadas correspondem à recombinação de portadores de carga espacialmente indireta. Neste estudo, foram identificados globalmente dois mecanismos de desexcitação não radiativos, um envolvendo um nível discreto e o outro envolvendo uma banda. O primeiro foi relacionado com a presença de defeitos não radiativos nos nanofios, enquanto que o segundo envolve a libertação do portador de carga mais fracamente ligado para a respetiva banda.

O estudo de fotoluminescência permitiu ainda identificar semelhanças entre algumas transições observadas nas diferentes amostras, o que sugere que os mecanismos de recombinação radiativos sejam semelhantes. Desta maneira, o eventual envolvimento de defeitos ou a largura dos segmentos envolvidos nestas transições radiativas é semelhante nas três amostras.

No sentido de completar este trabalho sugere-se a realização de medidas de microscopia eletrônica de transmissão nestes nanofios assim como um estudo mais aprofundado por espectroscopia de Raman. Adicionalmente a realização de medidas elétricas permitirá avaliar o tipo de condutividade elétrica dos nanofios, a concentração de portadores livres nas bandas, o grau de compensação dos diferentes tipos de defeitos. A realização destas medidas permitirá a comparação das experiências efetuadas neste trabalho com técnicas complementares possibilitando assim uma melhor descrição física dos nanofios de GaAs.



## 6 Bibliografia

- [1] P. J. Pauzauskie and P. Yang, *Materials Today*, **9**, 36 (2006).
- [2] S. Friedrich, *Semiconductor Science and Technology*, **12**, 1515 (1997).
- [3] N. G. Einspruch and W. R. Wisseman, *GaAs Microelectronics: VLSI Electronics Microstructure Science*: Elsevier Science, (1985).
- [4] M. R. Brozel and G. E. Stillman, *Properties of Gallium Arsenide*: INSPEC, (1996).
- [5] R. S. Wagner and W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.*, **4**, 89 (1964).
- [6] X. Dai, *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 2688 (2014).
- [7] K. Peng, *et al.*, *Nano Lett.*, **15**, 206 (2015).
- [8] K. Tomioka, *et al.*, *Nano Lett.*, **10**, 1639 (2010).
- [9] J. A. Czaban, *et al.*, *Nano Lett.*, **9**, 148 (2009).
- [10] G. Mariani, *et al.*, *Nano Lett.*, **11**, 2490 (2011).
- [11] M. Yao, *et al.*, *Nano Lett.*, **14**, 3293 (2014).
- [12] Comunicação à imprensa: <http://www.solvoltaics.com/news.shtml>
- [13] L. Pavesi and M. Guzzi, *J. Appl. Phys.*, **75**, 4779 (1994).
- [14] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*: Saunders College, (1976).
- [15] J. S. Blakemore, *J. Appl. Phys.*, **53**, R123 (1982).
- [16] M. Razeghi, *Fundamentals of Solid State Engineering*: Springer, (2009).
- [17] S. M. Sze and M. K. Lee, *Semiconductor Devices: Physics and Technology, 3rd Edition: Physics and Technology*: John Wiley & Sons, (2012).
- [18] A. G. Baca and C. I. H. Ashby, *Fabrication of GaAs Devices*: Institution of Engineering and Technology, (2009).
- [19] U. Mizutani, *Introduction to the Electron Theory of Metals*: Cambridge University Press, (2003).
- [20] P. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*: Springer Berlin Heidelberg, (2010).
- [21] J. Singh, *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*: Cambridge University Press, (2003).
- [22] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, **14**, 556 (1976).
- [23] M. A. Omar, *Elementary Solid State Physics*: Pearson Education, (1999).

- [24] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*: Wiley, (2005).
- [25] J. L. T. Waugh and G. Dolling, *Phys. Rev.*, **132**, 2410 (1963).
- [26] S. Cahangirov and S. Ciraci, *Phys. Rev. B*, **79**, 165118 (2009).
- [27] I. Zardo, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **80**, 245324 (2009).
- [28] D. Spirkoska, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **80**, 245325 (2009).
- [29] F. Glas, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 146101 (2007).
- [30] T. Akiyama, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **73**, 235308 (2006).
- [31] M. Galicka, *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**, 454226 (2008).
- [32] A. De and C. E. Pryor, *Phys. Rev. B*, **81**, 155210 (2010).
- [33] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*: John Wiley & Sons, (1981).
- [34] M. Murayama and T. Nakayama, *Phys. Rev. B*, **49**, 4710 (1994).
- [35] A. Mukherjee, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **117**, 054308 (2015).
- [36] D. Spirkoska, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **85**, 045309 (2012).
- [37] M. I. McMahon and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 215505 (2005).
- [38] P. Kratzer, *et al.*, *Nano Lett.*, **12**, 943 (2012).
- [39] L. T. T. Giang, *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **364**, 118 (2013).
- [40] Y. Wu and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3165 (2001).
- [41] R. Mehta, "Interactions, Imaging and Spectra in SEM", *Scanning Electron Microscopy*, D. V. Kazmiruh (Ed.), Intech (2012).
- [42] J. Goldstein, *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis*: Springer US, (2012).
- [43] P. J. Goodhew, *et al.*, *Electron Microscopy and Analysis, Third Edition*: Taylor & Francis, (2001).
- [44] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*: Springer, (2011).
- [45] R. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM*: Springer US, (2011).
- [46] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*: Wiley, (2006).
- [47] Q. Fan, *J. Appl. Crystallogr.*, **45**, 1303 (2012).
- [48] I. Zardo, *et al.*, "Raman Spectroscopy on Semiconductor Nanowires", *Nanowires*, P. Prete (Ed.), Intech (2010).

- [49] T. C. Damen, *et al.*, *Phys. Rev.*, **142**, 570 (1966).
- [50] M. A. Kastner, *et al.*, *Disordered Semiconductors*: Springer US, (2012).
- [51] A. Mooradian and G. B. Wright, *Solid State Commun.*, **4**, 431 (1966).
- [52] B. P. Falcão, *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **48**, 1794 (2012).
- [53] H. B. Bebb and E. W. Williams, "Volume 8: Transport and Optical Phenomena", *Semiconductors and Semimetals*, R. K. Willardson and A. C. Beer (Ed.), Academic Press (1972).
- [54] M. D. Sturge, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **15**, 3169 (1977).
- [55] T. Schmidt, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **45**, 8989 (1992).
- [56] J. P. Teixeira, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 163901 (2014).
- [57] P. W. Yu, *J. Appl. Phys.*, **48**, 5043 (1977).
- [58] B. P. Falcão, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **114**, 183508 (2013).
- [59] G. Davies, *Physics Reports*, **176**, 83 (1989).
- [60] J. P. Leitão, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **84**, 165211 (2011).
- [61] R. Pässler, *J. Appl. Phys.*, **89**, 6235 (2001).
- [62] Y. P. Varshni, *Physica*, **34**, 149 (1967).
- [63] R. Pässler, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **200**, 155 (1997).
- [64] M. Cardona and R. K. Kremer, *Thin Solid Films*, **571**, 680 (2014).
- [65] L. Viña, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **30**, 1979 (1984).
- [66] U. Jahn, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **85**, 045323 (2012).
- [67] M. Heiss, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **83**, 045303 (2011).
- [68] B. P. Falcão, *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 7104 (2014).
- [69] K. Gas, *et al.*, *Nanoscale*, **5**, 7410 (2013).
- [70] E. Uccelli, *et al.*, *Nano Lett.*, **11**, 3827 (2011).
- [71] S. Ambrosini, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109**, 094306 (2011).
- [72] K. Hiruma, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**, 447 (1995).
- [73] B. J. O'Dowd, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **116**, 063509 (2014).
- [74] J. C. Harmand, *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **301**, 853 (2007).
- [75] M. C. Plante and R. R. LaPierre, *J. Cryst. Growth*, **286**, 394 (2006).

- [76] C. Chen, *et al.*, *J. Mater. Res.*, **21**, 2801 (2011).
- [77] ICDD, PDF 04-003-3796 (1973)
- [78] ICDD, PDF 01-080-0003 (2010)
- [79] C.-Y. Yeh, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **46**, 10086 (1992).
- [80] Y. S. Chiu, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **92**, 5810 (2002).
- [81] P. J. Simmonds, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 243108 (2012).
- [82] R. Pässler, *J. Appl. Phys.*, **88**, 2570 (2000).
- [83] S. Ozaki, *et al.*, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203**, 2648 (2006).
- [84] E. Calderón, *et al.*, *Physica B*, **404**, 4095 (2009).
- [85] J. Bhosale, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **86**, 195208 (2012).
- [86] I. V. Bodnar, *et al.*, *Opt. Spectrosc.*, **88**, 377 (2000).
- [87] T. Raadik, *et al.*, *Physica B*, **406**, 418 (2011).